



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

TRABAJO FIN DE ESTUDIOS

Título

Síntesis y caracterización de quantum dots de CdSe

Autor/es

LUIS GUTIÉRREZ VICTORIANO

Director/es

PEDRO ALBERTO ENRIQUEZ PALMA y MARÍA PILAR PUYUELO GARCÍA ,

Facultad

Facultad de Ciencia y Tecnología

Titulación

Grado en Química

Departamento

QUÍMICA

Curso académico

2016-17



Síntesis y caracterización de quantum dots de CdSe, de LUIS GUTIÉRREZ VICTORIANO

(publicada por la Universidad de La Rioja) se difunde bajo una Licencia Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 3.0 Unported.

Permisos que vayan más allá de lo cubierto por esta licencia pueden solicitarse a los titulares del copyright.

© El autor, 2017

© Universidad de La Rioja, 2017

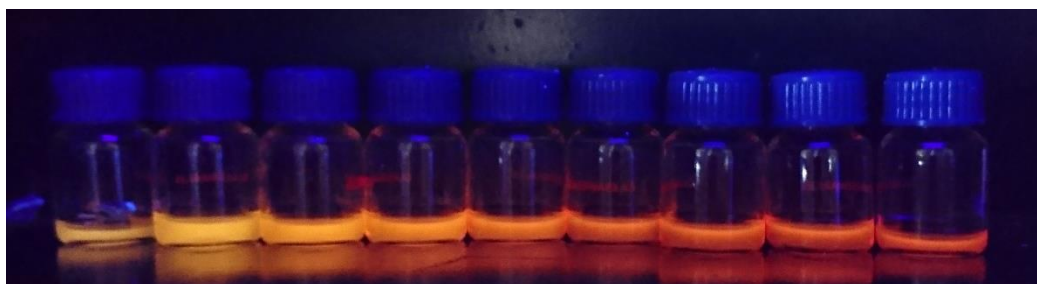
publicaciones.unirioja.es

E-mail: publicaciones@unirioja.es



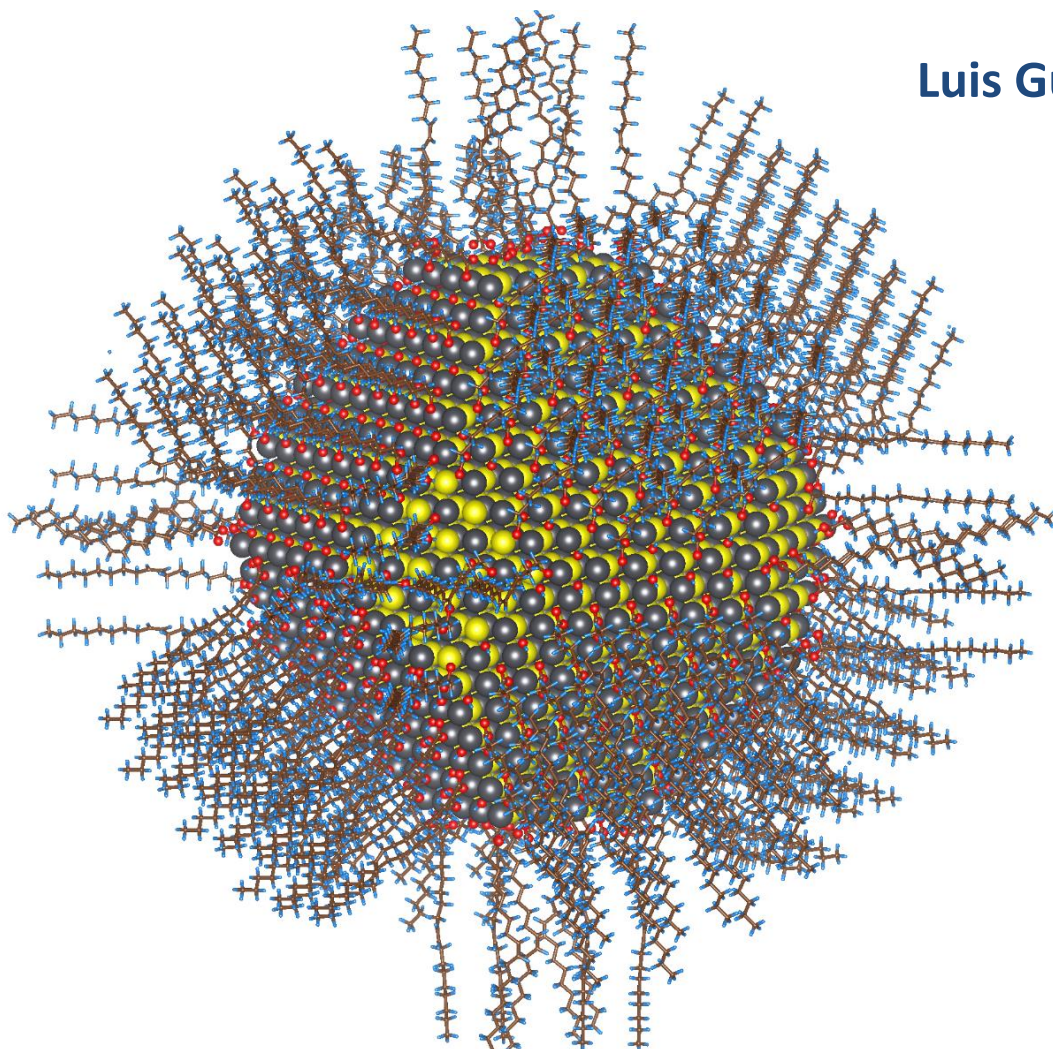
**UNIVERSIDAD
DE LA RIOJA**

Facultad de Ciencia y Tecnología



Síntesis y caracterización de quantum dots de CdSe

Luis Gutiérrez Victoriano



Trabajo de Fin de Grado

Grado en Química

Logroño Junio de 2017



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

Facultad de Ciencia y Tecnología

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Química

Síntesis y caracterización de quantum dots de CdSe.

Alumno:

Luis Gutiérrez Victoriano

Tutores:

Pedro Alberto Enríquez Palma

M^a Pilar Puyuelo García

Logroño, Junio, 2017

CONTENIDO

1. Resumen/Abstract	3
2. Introducción. Fundamento teórico	7
2.1. Nanopartículas semiconductoras: quantum dots.....	7
2.2. Modelo de una partícula en una caja aplicado a los <i>quantum dots</i>	9
2.3. Superficie de los <i>quantum dots</i>	12
2.4. Mecanismos de la formación de <i>quantum dots</i>	13
2.5. Estudio de <i>quantum dots</i> mediante espectroscopia de abs UV-VIS y fluorescencia.....	15
2.6. Estudio de <i>quantum dots</i> mediante voltamperometría cíclica	17
3. Parte experimental.....	20
3.1. Preparación de <i>quantum dots</i> de CdSe.....	20
3.1.1. Método 1	20
3.1.2. Método 2	21
3.1.3. Purificación de las disoluciones de nanopartículas.....	23
3.2. Espectroscopia de absorción UV-VIS y fluorescencia.	23
3.3. Voltametría cíclica.....	24
4. Resultados y discusión.	27
4.1. Espectroscopia de absorción UV-VIS y fluorescencia de muestras preparadas con el método 1.	27
4.2. Espectroscopia de absorción UV-VIS y fluorescencia de muestras preparadas con el método 2.	32
4.3. Efecto de oleilamina como ligando.....	35
4.4. Efecto de la purificación.....	36
4.5. Efecto de la temperatura de síntesis.	38
4.6. Voltamperometría cíclica	40
5. Conclusiones.....	45
Bibliografía	46

1.RESUMEN/ABSTRACT

Resumen

El estudio experimental de *quantum dots* (QDs) de CdSe que se recoge en esta memoria de TFG incluye por una parte la síntesis y purificación de las nanopartículas de CdSe, y por otra parte, su caracterización mediante técnicas espectroscópicas y electródicas. Este trabajo se ha realizado en el laboratorio de docencia de Química Física del Departamento de Química de la Universidad de La Rioja.

Los métodos de síntesis de QDs utilizados se basan en el crecimiento de la nanopartículas a partir de núcleos de cristalización, estabilizando estéricamente los QDs por la adsorción de tensoactivos sobre su superficie. Se utilizaron dos métodos de síntesis. En el método 1 las nanopartículas se sintetizan inyectando simultáneamente sendos volúmenes de $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{PSe}$ en una disolución de crecimiento de 1-octadeceno a 165 °C. Este método se modificó ligeramente añadiendo oleilamina al medio de reacción. Por otra parte, en el método 2 se inyecta $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{PSe}$ sobre una disolución de crecimiento de 1-octadeceno caliente (225 °C) que contiene ácido oleico y CdO disuelto. En ambos procedimientos de síntesis de *quantum dots* de CdSe, el tiempo de reacción permite controlar el tamaño de las nanopartículas. Además, se realizó la purificación de las muestras utilizando un costoso método de floculación-separación-redisolución, proceso que resultó imprescindible para el estudio electroquímico adecuado del sistema de nanopartículas.

Las propiedades ópticas de los QDs de CdSe se estudiaron obteniendo los espectros de absorción UV-VIS en el intervalo 350-800 nm y los espectros de excitación de la fluorescencia con $\lambda_{\text{exc}} = 400 \text{ nm}$ y $\lambda_{\text{emis}} = 420\text{-}700 \text{ nm}$, para muestras obtenidas con distinto grado de crecimiento (tiempo de reacción creciente), y según los dos métodos de síntesis considerados. Los espectros de absorción muestran el comportamiento esperado para nanopartículas de tamaño creciente con un desplazamiento hacia el rojo de la primera banda de absorción conforme se incrementa el tamaño del QD. Esta banda es una medida del *band gap* del *quantum dot* y depende del tamaño de la partícula. Utilizando la posición de la primera banda de absorción se determinó el tamaño medio de los quantum dots, que mostraron radios promedio de $\langle r_{\text{QD}} \rangle = 2,3 - 3,1 \text{ nm}$. Estos resultados están de acuerdo con el modelo cuántico de la partícula en una cavidad esférica, y en la línea de las referencias bibliográficas. Por otra parte, los espectros de emisión de fluorescencia también mostraban la primera banda desplazándose hacia el rojo con el aumento de tamaño de la nanopartícula, sin embargo los desplazamientos

observados parecen estar afectados por la existencia de estados trampa (*trap states*). Esta perturbación es apreciable cuando se utiliza oleilamina para la estabilización de la disolución coloidal.

Finalmente, se hizo un estudio preliminar de voltamperometría cíclica de los QDs de CdSe utilizando disoluciones 0,5 M NBu₄PF₆ en diclorometano como disolvente. Los voltamogramas mostraron una gran sensibilidad a todo tipo de impurezas y los QDs se agregaban y precipitaban durante la medida. Purificando varias veces una muestra de $\langle r_{QD} \rangle = 3,1$ nm, se obtuvieron voltamogramas de calidad, similares a los de la bibliografía. Además, los valores de las energías del *bandgap* $E_g^{VC} = 2,73$ eV, $E_g^{opt} = 2,28$ eV también son consistentes con los valores de la literatura siendo la diferencia observada debida a la distinta naturaleza de los procesos redox que generan el resultado experimental.

ABSTRACT.

The experimental study of CdSe quantum dots (QDs) described in this Bachelor thesis comprises both the synthesis and purification of CdSe nanoparticles and their characterization by spectroscopic and electrodic techniques. This work has been developed in the Physical Chemistry teaching laboratory of the Department of Chemistry of the University of La Rioja.

The methods of synthesis of QDs used in this study are based on the growth of the nanoparticles from crystallization nuclei, and stabilization of the growing particles by the adsorption of surfactants on their surface. Two synthesis procedures were used. In method 1, the nanoparticles are synthesized by simultaneously injecting two volumes of Cd $(\text{CH}_3\text{COO})_2$ and $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{PSe}$ into a 1-octadecene growth solution at 165 ° C. This method was slightly modified by adding oleylamine. On the other hand, in method 2 $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{PSe}$ is injected onto a hot (225 °C) 1-octadecene growth solution that contains oleic acid and CdO. In both strategies for the synthesis of CdSe QDs, the reaction time allows to control the size of the nanoparticles. For the purification of the QDs solution a three stage technique that includes flocculation-separation-redissolution was used. Since the purification step is very time consuming, it was only used in the voltammetric study where the purification of the QDs was essential.

To study the optical properties of the CdSe QDs, UV-VIS absorption spectra ($\lambda_{\text{abs}} = 350\text{-}800\text{ nm}$) and the fluorescence excitation spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 400\text{ nm}$, $\lambda_{\text{emis}} = 420\text{-}700\text{ nm}$) of batches of samples of QDs solutions of increasing average size (increasing reaction time) were measured. The samples were obtained with the synthesis strategies described above. The absorption spectra showed the expected behavior for nanoparticles of increasing size with a red shift of the first absorption band as the size of the particles increases. This spectral band is related to the quantum dot band gap and depends on the particle size. Using the position of the first absorption band, the mean size of the quantum dots was determined, obtaining in all cases values of the mean radii in the range $\langle r_{\text{QD}} \rangle = 2.3 - 3.1\text{ nm}$. These results are in agreement with the quantum model of the particle in a spherical box, and in the line of bibliographical references. On the other hand, the fluorescence emission spectra also showed the first band moving towards the red with the increase of size of the nanoparticle, however the observed displacements seem to be affected by the existence of trap states. This perturbation is appreciable when oleylamine is used for the stabilization of the colloidal solution.

Finally, a preliminary study of cyclic voltammetry of CdSe QDs was completed using 0,5 M NBu_4PF_6 in dichloromethane as solvent. The voltammograms showed a high sensitivity to all kind of impurities, besides, the QDs in solution were not stable after the redox reactions, precipitating while voltammogram was measured. By purifying a sample of $\langle r_{\text{QD}} \rangle = 3.1$ nm several times, voltammograms of quality similar to those in the literature were obtained. In addition, the values of the bandgap energies $E_g^{\text{VC}} = 2.73$ eV, $E_g^{\text{opt}} = 2.28$ eV was obtained. These values are consistent with the values reported in the literature, and its difference is due to the different nature of the redox processes that generate the experimental result.

2. INTRODUCCIÓN. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. Nanopartículas semiconductoras: *quantum dots*.

Los semiconductores son materiales que poseen conductividades intermedias entre conductores y aislantes [1]. Al aplicar la teoría de bandas a este tipo de materiales se obtiene el diagrama de niveles de energía que aparece en la figura 2.1.

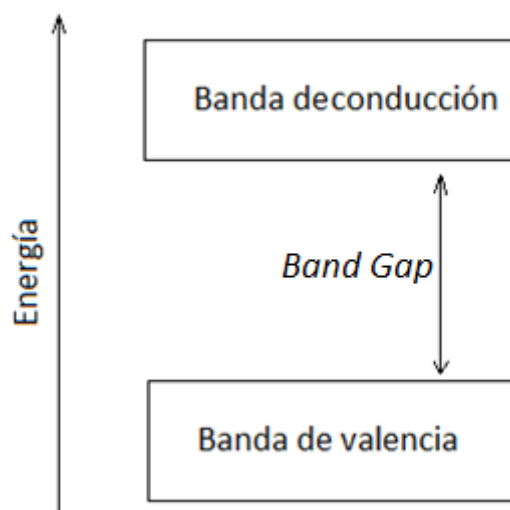


Figura 2.1. Diagrama de bandas para un semiconductor.

Los orbitales del semiconductor que se encuentran ocupados en el estado fundamental a 0 K forman la banda de valencia mientras que los orbitales vacíos forman la banda de conducción. La diferencia de energía entre el orbital de mayor energía de la capa de valencia (HOMO) y el orbital de menor energía de la capa de conducción (LUMO) se denomina *band gap*. Los semiconductores suelen tener un valor entre 0.5 y 3.5 eV de *band gap*. A distintas temperaturas se modifica la distribución de electrones en la capa de valencia y conducción, lo que explica la dependencia de la conductividad de los semiconductores con la temperatura [1].

Como consecuencia de esta estructura electrónica, los semiconductores no podrán conducir electricidad hasta que los electrones tengan suficiente energía para superar el *band gap* y se coloquen en la banda de conducción, donde se pueden mover con mayor libertad.

El efecto más relevante para este trabajo es que las transiciones electrónicas responsables de los fenómenos ópticos como la absorción o la fluorescencia se corresponden con el paso de electrones de la banda de valencia a la de conducción, por lo tanto la energía mínima de las transiciones será la del *band gap*.

Los *quantum dots* son semiconductores, pero también son nanopartículas que suelen tener un tamaño menor a 10 nm, por lo que su estructura electrónica se puede considerar como un

intermedio entre átomos aislados y semiconductores sólidos [2]. En la figura 2.2 aparece un esquema en el que se muestra la estructura electrónica de los *quantum dots* (nanocristales) como una combinación de niveles de energía discretos y bandas.

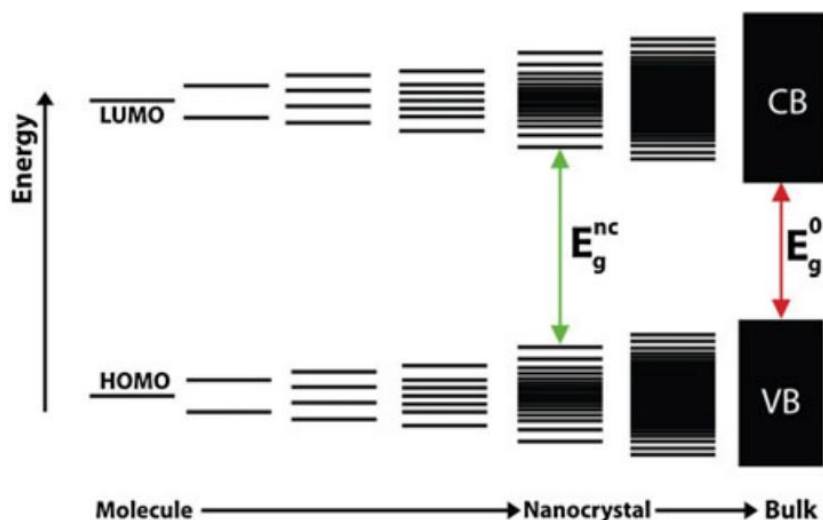


Figura 2.2. Esquema de los niveles de energía para semiconductores en distinta forma. De derecha a izquierda se muestra el paso del semiconductor en sólido a nanocristales a átomos aislados. [2]

Los *quantum dots* son nanoestructuras 0D, lo que significa que las 3 dimensiones están en la escala nanométrica. Otras nanoestructuras pueden ser 1D si tienen 2 dimensiones en la escala nanométrica o 2D si tienen una sola dimensión nanométrica.

Las propiedades de los *quantum dots* varían con respecto a las de los semiconductores sólidos (*bulk*) porque algunas dependen del tamaño de las nanopartículas, pero además aparecen nuevas propiedades debido a que el comportamiento de los materiales en esta escala está dominado por la mecánica cuántica. En los *quantum dots* se produce el fenómeno de confinamiento cuántico, lo que modifica las propiedades ópticas y eléctricas, este fenómeno se explicará con más detalle en apartado 2.2.

Para un semiconductor sólido la densidad de estados aumenta de forma gradual y es proporcional a $E^{1/2}$. Al pasar del material sólido a nanomateriales, los cambios en la densidad de estados se vuelven más bruscos por el confinamiento de los electrones en las dimensiones de los nanomateriales. Este cambio se puede ver en la figura 2.3, en la que se muestra la densidad de estados para los distintos tipos de nanoestructuras. Como los *quantum dots* son nanopartículas 0-D, el confinamiento se produce en todas las dimensiones, esto provoca que la densidad de estados se concentre en unos pocos niveles de energía discretos.

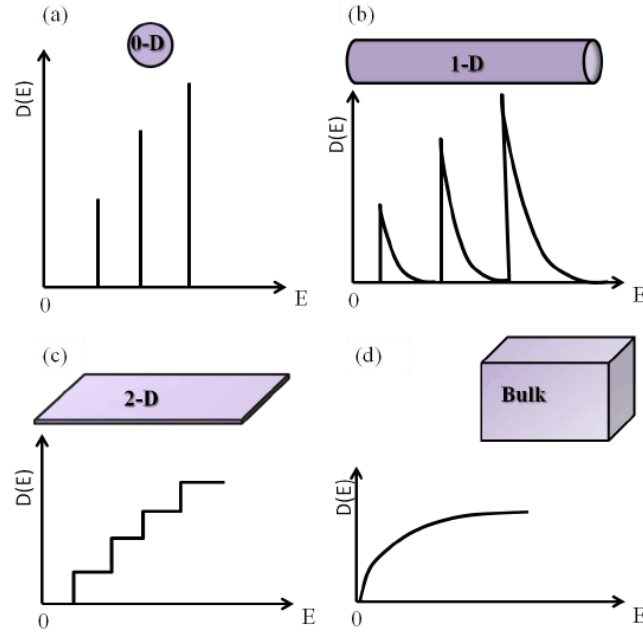


Figura 2.3. Diagramas de densidad de estados en semiconductores o metales para diferentes tipos de materiales [3].

2.2. Modelo de una partícula en una caja aplicado a los *quantum dots*.

Cuando en un semiconductor promocionamos un electrón desde la capa de valencia a la capa de conducción (e.g, absorbiendo luz), se genera un hueco en la capa de valencia. Este par electrón-hueco interacciona a través de la fuerza de Coulomb, de forma que hueco y electrón quedan ligados, generando un *excitón*. Un *excitón* posee una energía ligeramente menor que la de un electrón y un hueco libres. Las dimensiones del *excitón* se pueden calcular para un semiconductor cualquiera mediante el radio de Bohr, r_B

$$r_B = \frac{\hbar^2 \epsilon}{e^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \quad (1)$$

donde r_B es el radio de Bohr, \hbar es la constante de Plank dividida entre 2π , ϵ es la constante dieléctrica, e es la carga del electrón, m_h y m_e son las masas efectivas del hueco y electrón. En el caso del CdSe $r_B \sim 5,7$ nm [4].

Cuando una o más de las dimensiones características de una nanopartícula de semiconductor es menor que el radio de Bohr se producen fenómenos de confinamiento cuántico que alteran la estructura electrónica del material respecto de la del sólido. Un *quantum dot* es una nanopartícula 0D de semiconductor con $r < r_B$ (ver figura 2.4).

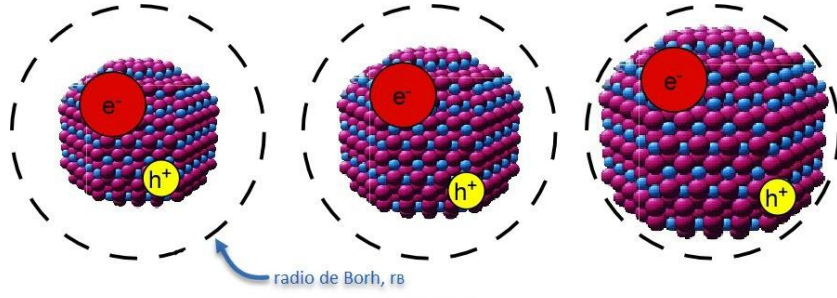


Figura 2.4. Ilustración de la relación entre radio de Bohr y tamaño de una nanopartícula en un *quantum dot*. [5]

Un modelo cuántico simple para describir la estructura electrónica, las reglas de selección y las transiciones electrónicas de los *quantum dots* es el modelo de la partícula confinada en una esfera de radio a [4,6,7,8]. En este modelo las funciones de onda de huecos y electrones tienen la forma

$$\psi(r, \theta, \phi) = N_{jl} \left(\frac{\alpha_{l,n}}{a} r \right) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (2)$$

donde $j_l(z)$ es la función esférica de Bessel de orden l , $Y_l^m(\theta, \phi)$ son los armónicos esféricos, y $\alpha_{l,n}$ representa las raíces de las funciones esféricas de Bessel de orden l y n .

La energía de los niveles correspondientes viene dada por

$$E = \frac{\hbar^2 \alpha_{l,n}^2}{2 m_{\text{eff}} a^2} \quad (3)$$

donde m_{eff} es la masa efectiva del electrón (m_e) o el hueco (m_h).

Utilizando esta estructura de niveles de energía del quantum dot, las reglas de selección para las transiciones ópticas se predicen evaluando la integral de solapamiento de las funciones electrón/hueco ($\langle \psi_h | \psi_e \rangle \neq 0$), que conducen al resultado $\Delta n = 0$, $\Delta l = 0$ y $\Delta m = 0$.

La energía de las transiciones es

$$E = E_g^0 + \frac{\hbar^2 \alpha_{l,n}^2}{2 \mu a^2} \quad (4)$$

con

$$\mu = \frac{1}{m_{\text{eff},e}} + \frac{1}{m_{\text{eff},h}}$$

donde E_g^0 es la energía del *band gap* del semiconductor sólido¹.

¹ Para el CdSe $E_g \sim 1,74$ eV [4].

La transición de menor energía calculada con este modelo es el *band gap* del *quantum dot*. En la figura 2.5 se muestra un esquema de los niveles de energía explicados.

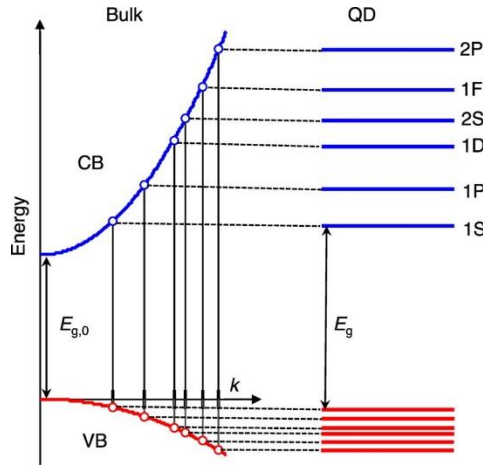


Fig 2.5. Esquema idealizado de la estructura electrónica de un semiconductor y *quantum dots* del mismo material. Las líneas indican las transiciones permitidas por las reglas de selección. [9].

De acuerdo con la ecuación (4), una de las propiedades más características de los quantum dots es que el band gap aumenta al disminuir el tamaño de las nanopartículas. La figura 2.6 muestra la variación del band gap con el tamaño de las partículas de CdS para las medidas experimentales [10] y para el modelo descrito anteriormente

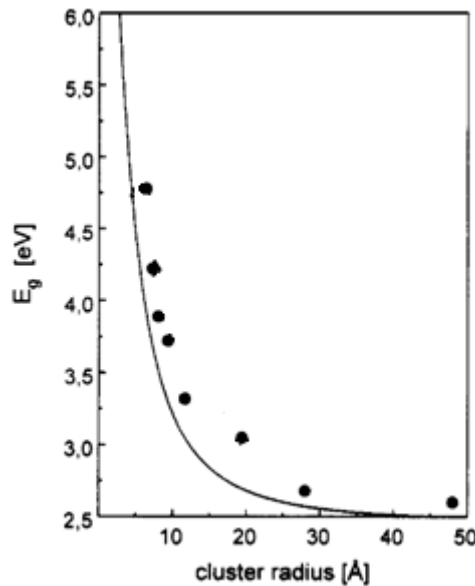


Figura 2.6. Relación entre el tamaño de las nanopartículas de CdS y su *band gap*. Los resultados experimentales se representan con •, los calculados con el modelo de la partícula en una esfera se representan con la curva. [10]

Al comparar los resultados experimentales y teóricos, se puede ver que el modelo describe de forma aproximada el comportamiento de las nanopartículas. Uno de los defectos del modelo es que no tiene en cuenta la atracción entre el electrón y el hueco. En una nanopartícula ambos se encuentran en un volumen reducido y por lo tanto su interacción será relevante. Para reproducir cuantitativamente los resultados experimentales es necesario utilizar modelos más complejos, que no entran en el rango de esta memoria.

2.3. Superficie de los *quantum dots*

La superficie es un aspecto muy importante de las nanopartículas en general, ya que la relación de superficie entre volumen es muchísimo mayor en las nanopartículas comparado con el material en sólido. La superficie de las nanopartículas estudiadas en esta memoria está rodeada de una capa de ligandos orgánicos, lo que modifica aspectos como el crecimiento, la solubilidad y la fotoluminiscencia de las nanopartículas. En la figura 2.7 se pueden ver algunos ejemplos de los ligandos más comunes. Gracias a las propiedades tensoactivas de los ligandos, los *quantum dots* forman una suspensión coloidal cuando se encuentran en un disolvente, lo que facilita su síntesis y su estudio.

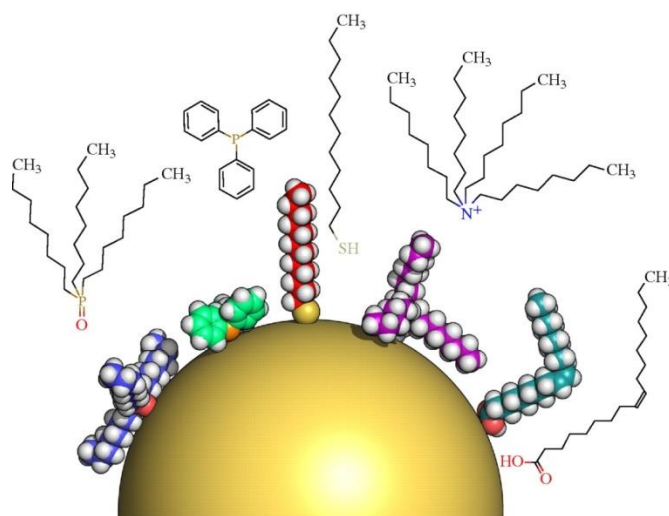


Figura 2.7. Nanopartícula de 5 nm de diámetro con ligandos orgánicos en la superficie, ambos a escala. Los ligandos son, de derecha a izquierda: trioctilfosfina, trifenilfosfina, dodecanotiol, bromuro de tetraoctilamonio y ácido oleico [11]

Los átomos de la superficie de las nanopartículas tienen menos átomos con los que enlazarse por lo que su valencia está incompleta, los orbitales de estos átomos dan lugar a niveles de energía que se encuentran entre el HOMO y LUMO. Estos niveles, que se denominan estados trampa (trap states), también pueden producirse por defectos, y especialmente, por defectos en la superficie [2,10]. Los electrones que han sido excitados hasta la capa de conducción pueden pasar a los estados trampa mediante relajación no radiante, para después pasar a la capa de valencia de forma no radiante o emitiendo luz de longitud de onda larga. Esto afecta a espectroscopía de fluorescencia, como se explica en el apartado 2.5.

Los ligandos pueden enlazarse con los átomos de la superficie que presentan valencias incompletas, evitando así que se formen los estados trampa. Este proceso es el pasivado de la superficie. Los ligandos lineales monodentados pueden pasivar mejor que los ligandos voluminosos, ya que se puede unir una mayor cantidad de ligandos a la superficie.

2.4. Mecanismos de la formación de *quantum dots*.

Los métodos de preparación de nanopartículas se pueden separar en dos categorías. La primera consiste en pasar de materiales de mayor tamaño a menor, pudiendo usar para este fin la abrasión o el calor. La segunda categoría consiste en pasar de componentes de tamaño pequeño a tamaños mayores, como puede ser una reacción química en la que se juntan varias moléculas para formar una nanopartícula. El segundo método permite controlar la materia de forma más precisa y es el que se usa para la formación de los *quantum dots*.

En la figura 2.8 aparecen las fases de la formación de los *quantum dots*, que se explicarán a continuación.

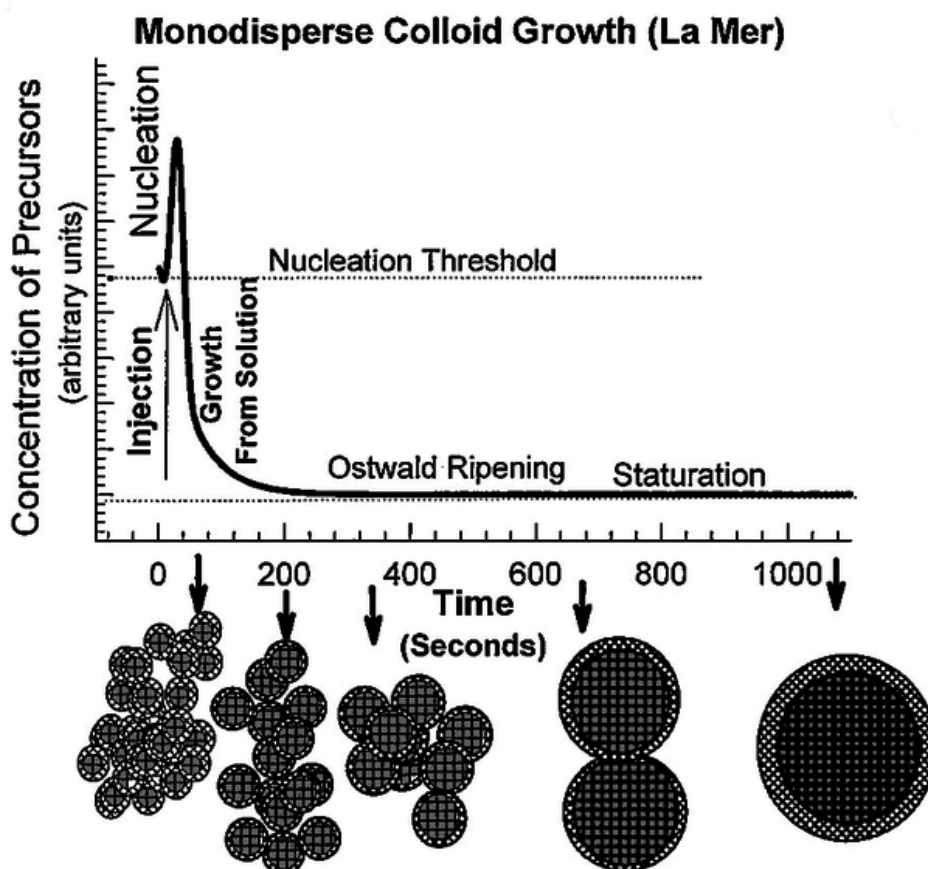
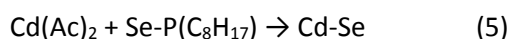


Figura 2.8. Concentración de precursores y tamaño de nanopartículas en función del tiempo [10].

El proceso de formación de los *quantum dots* comienza por la formación de los precursores a partir de los reactivos inyectados. La reacción que se usa para uno de los métodos de síntesis de esta memoria se puede escribir de la siguiente forma:



La concentración de precursores (Cd-Se) aumenta rápidamente haciendo que la disolución en la que se lleva a cabo la reacción se encuentre saturada. Debido a la saturación, se produce la precipitación de una fase sólida, que forma una suspensión por el efecto de los tensoactivos (ligandos). [1,10,11]

La precipitación comienza por un proceso de nucleación homogénea, en el que los precursores se juntan para formar núcleos. El cambio de energía libre ΔG de este proceso es la suma de la energía libre de la formación de un nuevo volumen y de la energía libre de la creación de una nueva superficie. Para partículas esféricas:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 k_B T \ln(S) + 4\pi r^2 \gamma \quad (6)$$

donde V es el volumen molecular de la especie precipitada, k_B es la constante de Boltzman, r es el radio de los núcleos, S es el grado de saturación y γ es la energía libre de la superficie. Cuando $S > 1$ (disolución saturada), ΔG presenta un máximo positivo para el tamaño crítico r^* , como se muestra en la figura 2.9.

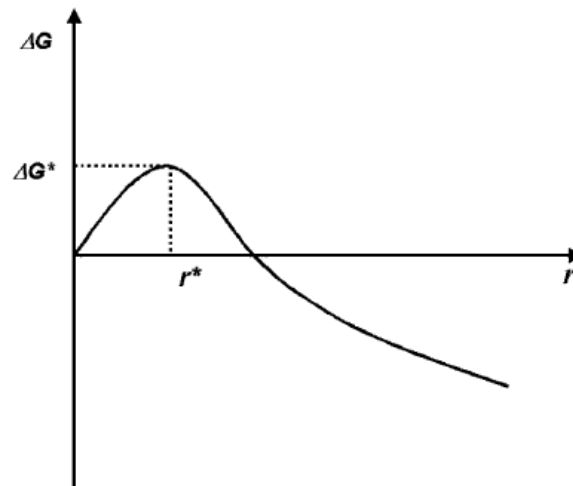


Figura 2.9. Energía libre como función del tamaño de partícula r [10].

La energía libre de este máximo es la energía de activación de la nucleación. Los núcleos con un $r < r^*$ tenderán a disolverse mientras que los núcleos con $r > r^*$ crecerán, reduciendo así su energía libre y formando nanopartículas.

Las nanopartículas crecen consumiendo precursor, una vez que la concentración de estos es lo suficiente baja, la nucleación para y no se forman nuevas nanopartículas. La concentración de los precursores sigue bajando hasta que alcanza un equilibrio, a partir de este punto el crecimiento es más lento, ya que la única forma de que las nanopartículas crezcan es mediante la maduración de Ostwald. En este proceso las nanopartículas más grandes crecen a costa de la ruptura de las nanopartículas pequeñas, lo que ayuda a estrechar la distribución de tamaños.

2.5. Estudio de *quantum dots* mediante espectroscopia de abs UV-VIS y fluorescencia.

La espectroscopía de absorción es la técnica más común en el estudio de las propiedades de los *quantum dots* [10] porque permite observar de forma directa el aumento de la energía de las transiciones al disminuir el tamaño de las partículas. Las transiciones de los espectros no aparecen como picos de energía, en su lugar se ven bandas bastante anchas. Esto se debe a que las muestras están formadas por una distribución de nanopartículas con tamaños distintos, la anchura de las bandas se puede relacionar con la anchura de la distribución de tamaños.

Con estos espectros de absorción se puede realizar una calibración que relacione la longitud de onda de las transiciones con el diámetro de partícula obtenido mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). La ecuación empírica que relaciona estos dos valores obtenida en [11] es la siguiente:

$$D = 59.60816 - 0.54736 \lambda + 1.8873 \cdot 10^{-3} \lambda^2 - 2.85743 \cdot 10^{-6} \lambda^3 + 1.62974 \cdot 10^{-9} \lambda^4 \quad (7)$$

donde D es el diámetro medio de los *quantum dots* de CdSe en nm y λ es la longitud de onda en nm del máximo de la primera banda.

Un ejemplo del espectro de absorción que se puede obtener aparece en la figura 2.10, en el que la posición de la banda usada para este cálculo aparece señalada como 1.

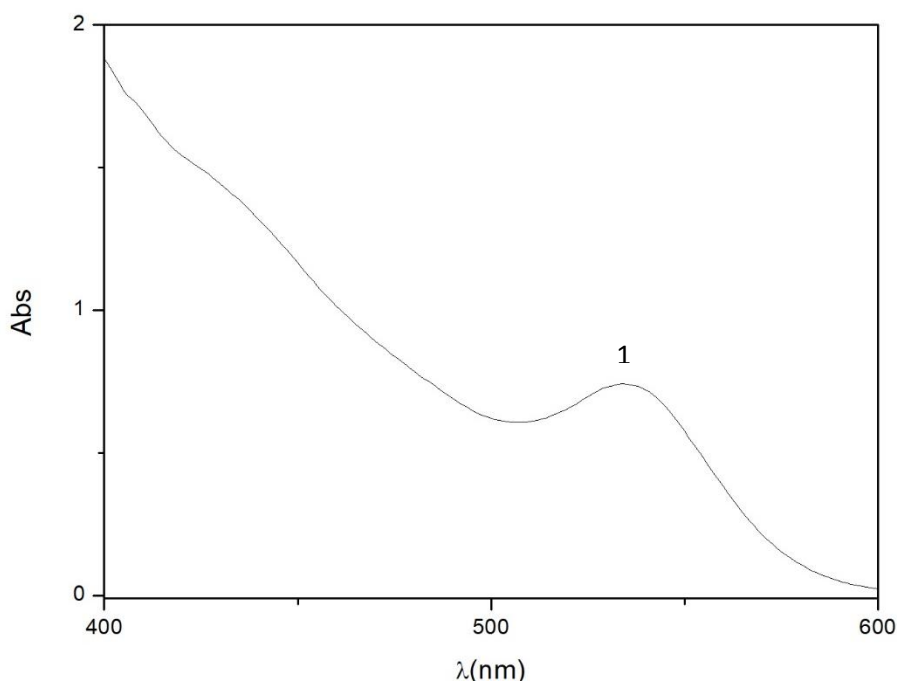


Figura 2.10. Espectro de absorción de *quantum dots* de CdSe. (1, el máximo relativo)

El espectro de absorción presenta una banda, señalada como 1, debida a la transición electrónica de la parte superior de la capa de valencia a la parte inferior de la banda de

conducción. Además de esta banda, el espectro muestra absorción a longitudes de onda menores, esto se puede asignar a las transiciones a los niveles superiores de la banda de conducción. Estas transiciones se encuentran solapadas por lo que no se pueden distinguir como en la primera transición. Según el modelo descrito, el espectro VIS-UV de un quantum dot presentaría una estructura de líneas espectrales convergente hacia un límite de energía, semejante a una serie atómica. En la muestra obtenida, debido a la anchura de las bandas, estas transiciones se encuentran fuertemente solapadas por lo que no se pueden distinguir como la primera transición. La desventaja de esta técnica es que las transiciones más energéticas también se solapan con la primera banda, haciendo que esta no se pueda ver con claridad.

El problema del solapamiento de la primera banda en el espectro de absorción se puede solucionar mediante la espectroscopía de fluorescencia, ya que permite ver las bandas de forma mucho más clara. En la figura 2.10 se muestra un ejemplo del espectro de fluorescencia que se puede obtener.

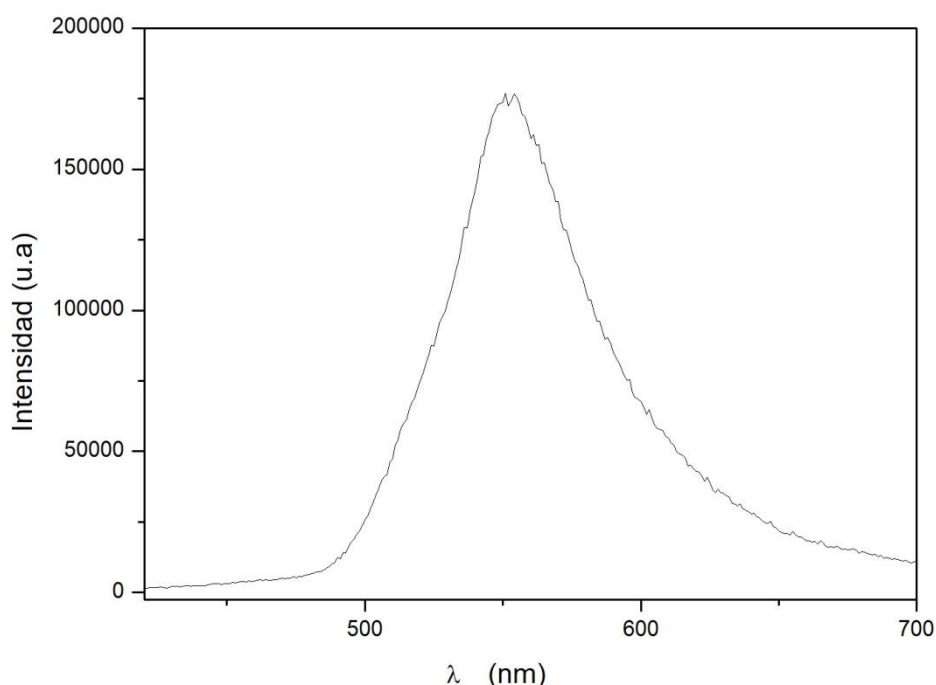


Figura 2.10. Espectro de emisión de una muestra de *quantum dots*, usando una longitud de onda de excitación de 400 nm.

En el espectro de la figura 2.7 aparece una sola banda correspondiente al paso de electrones de la banda de conducción a la banda de valencia. Esta banda se puede ver de forma más clara que en el espectro de absorción y la forma de este espectro se puede relacionar con la forma de la distribución de tamaños de los *quantum dots*.

Sin embargo, la fluorescencia se puede ver afectada por los estados trampa mencionados previamente. En la figura 2.8, se muestra un esquema de los procesos radiantes en el *quantum dot*.

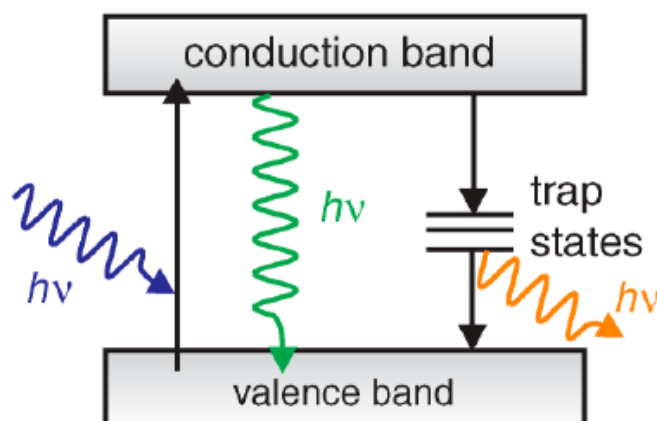


Figura 2.11. Diagrama de transiciones electrónicas en un *quantum dots*: absorción (azul), emisión (verde) y emisión desde estados trampa (naranja).[13]

La primera transición que aparece en la figura 2.11 es el paso de un electrón de la capa de valencia a la capa de conducción por la absorción de un fotón (azul), si la energía del fotón es mayor, los electrones pasan a estados más altos en la banda de conducción. La transición de menor energía que se puede producir de esta forma es la responsable de la primera banda que aparece en el espectro de absorción.

Una vez que los electrones han sido excitados, pasan a la parte inferior de la banda de conducción por relajación no radiante y por último pasan a la banda de valencia emitiendo un fotón (verde).

Debido al efecto de la superficie, se pueden formar estados trampa entre las dos bandas [13]. Los electrones de la capa de conducción pueden pasar al estado trampa mediante relajación no radiante y después pasan a la capa de valencia emitiendo un fotón de menor energía (naranja).

2.6. Estudio de *quantum dots* mediante voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica es una técnica electroquímica de potencial controlado en la que se mide la intensidad de corriente I que circula entre los electrodos de trabajo y auxiliar, cuando ajustamos la diferencia de potencial V entre el electrodo de trabajo y un electrodo de referencia. En una voltamperometría cíclica, el potencial aplicado varía linealmente con el tiempo a una velocidad de barrido constante v ($V \cdot s^{-1}$) entre los valores del potencial *inicial* (E_i), *intermedio* (E_λ) y *final* (E_f).

La intensidad de la corriente a cada potencial mide la velocidad de los procesos de transferencia de electrones (procesos redox) que se producen en la superficie de los electrodos de trabajo y auxiliar, y está relacionada con el mecanismo de estas reacciones. La figura 2.12 muestra un voltamograma tipo de un proceso redox de una especie en disolución. La posición e intensidad de los picos de la rama anódica y catódica del voltamograma está relacionada tanto con parámetros cinéticos como con las energías de los orbitales HOMO y LUMO de las especies que se oxidan y reducen durante el experimento [14].

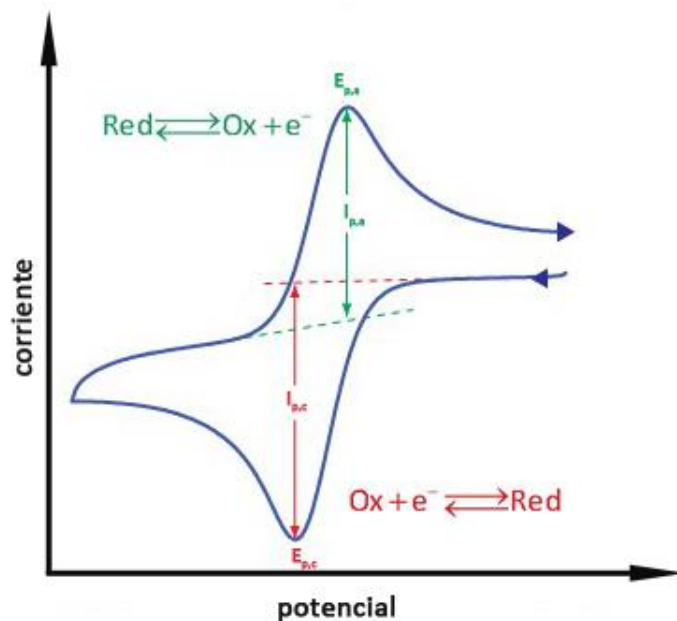


Figura 2.12. Voltamograma típico de un sistema reversible.

En el caso de los voltamogramas de los *quantum dots* la rama anódica corresponde a la oxidación de los nanocristales, en la que se elimina un electrón de la capa de valencia de una nanopartícula neutra, mientras que la rama catódica se asocia a la reducción, en la que se adiciona un electrón a la capa de conducción de otra nanopartícula neutra. La figura 2.13 muestra el esquema de un voltamograma con el inicio de los potenciales de reducción y oxidación señalados como E_{red} y E_{ox} , estos potenciales se determinan encontrando la intersección entre la tangente a la curva de los picos y la línea base del voltamograma.

El *band gap* de los *quantum dots* se puede calcular como la diferencia entre el potencial de reducción y oxidación, ya que el resultado neto de combinar los dos procesos es el paso de un electrón de la capa de valencia a la de conducción [15]. El cálculo del *band gap* produce resultados de mayor energía cuando se utiliza la voltamperometría que cuando se usa la espectroscopía de absorción, y esto se debe a que las transiciones electrónicas son ligeramente distintas, como se muestra en la figura 2.14. En el caso de la espectroscopía de absorción **(a)**, el electrón de la capa de conducción y su hueco correspondiente se encuentran en la misma nanopartícula por lo que existe una atracción coulombica entre los dos, que se expresa como $J_{e1,h1}$. Sin embargo, en la voltamperometría **(b)**, el electrón y el hueco se encuentran en nanopartículas distintas separadas por una distancia infinita, por lo que no existe interacción entre los dos. Además los ligandos presentan una barrera de energía a la entrada o salida de electrones de la nanopartícula, que se expresa como E_{lig}^{bar} .

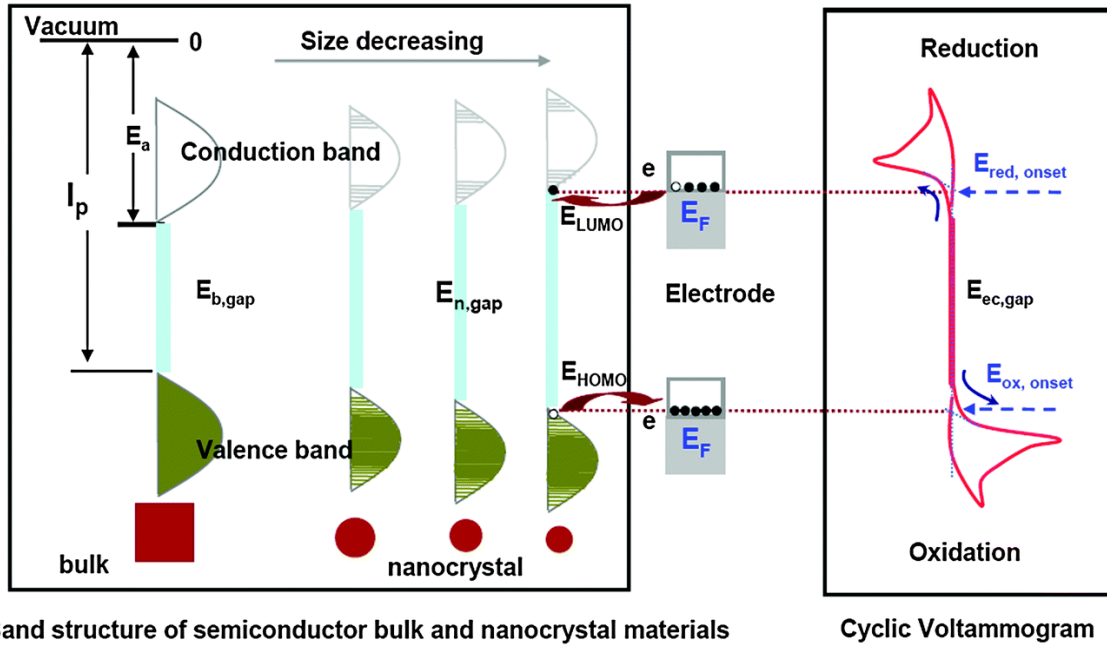


Figura 2.13. Esquema de un voltamograma de *quantum dots* con diagramas de energía de las bandas que intervienen en los procesos de oxidación y reducción. I_p es el potencial de ionización, E_a es la afinidad electrónica, E_{gap} es la energía del *band gap*, $E_{red, onset}$ y $E_{ox, onset}$ son el inicio del potencial de reducción y oxidación. [15]

Teniendo en cuenta estos efectos, se puede escribir la relación entre los dos saltos electrónicos como:

$$E_{gap}^{opt} = E_{gap}^{vc} - J_{e1,h1} - E_{lig}^{bar} \quad (8)$$

donde E_{gap} es la energía del *band gap* obtenida mediante espectroscopía (opt) o voltamperometría (vc), $J_{e1,h1}$ es la energía de culomb entre el hueco y electrón, y E_{lig}^{bar} es la barrera de energía provocada por los ligandos.

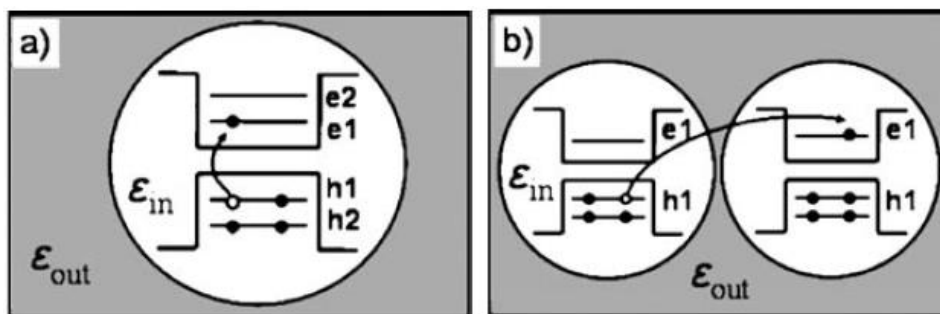


Figura 2.14. Transiciones electrónicas de la capa de valencia (h1) a la capa de conducción (e1) para la espectroscopía de absorción (a) y para la voltamperometría (b). [14]

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Preparación de *quantum dots* de CdSe.

Para la síntesis de las nanopartículas de semiconductor se utilizaron dos métodos descritos en la revista *Journal of Chemical Education* [13,16]. Ambos métodos se basan en el crecimiento de las partículas a partir de núcleos de cristalización, estando las partículas en una dispersión coloidal estabilizada estéricamente por el efecto de los tensoactivos unidos a la superficie de las nanopartículas. Posteriormente, se realizó un proceso de purificación.

3.1.1. Método 1

En este método, las nanopartículas se sintetizan inyectando simultáneamente sendos volúmenes de $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y $\text{SeP}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ en una disolución de crecimiento de 1-octadeceno, utilizándose el tiempo de reacción para seleccionar el tamaño de las partículas. El procedimiento de síntesis se describe con detalle en la referencia [13] y se resume a continuación.

Para la preparación de la solución madre de selenio se mezclan 99 mg de selenio en polvo (PS, Panreac) con 5,5 ml de trioctilfosfina (grado técnico, Sigma Aldrich) en un matraz de 25 ml. La disolución pasa de color gris a transparente una vez que todo el selenio ha reaccionado con la fosfina.

En un segundo matraz de 25 ml se mezclan 53 mg de acetato de cadmio dihidrato (grado técnico, Sigma Aldrich) con 0,6 ml de ácido oleico (grado técnico, Sigma Aldrich) y 5,5 ml de 1-octadeceno (grado técnico, Sigma Aldrich). Para que el sólido se disuelva, se agita la disolución y se mantiene la temperatura a 130°C^2 .

Para formar los nanocristales se calientan 10 ml de 1-octadeceno hasta 165°C en un matraz de 25 ml. Una vez alcanzada la temperatura de referencia, se añaden simultáneamente, 1 ml de la disolución de selenio y 1 ml de la disolución de cadmio con agitación, y con un cronómetro se empieza a contar el tiempo desde la adición. Manteniendo la agitación y la temperatura se toman alícuotas de la disolución mediante una pipeta Pasteur de vidrio de 230 mm, depositando las alícuotas en viales. Las alícuotas tomadas son de aproximadamente 1 ml y se toman en los

² En los procedimientos de síntesis, para calentar se utilizaron placas calefactoras y bloques de aluminio para calentar homogéneamente los matraces, midiendo la temperatura con termopares tipo Pt-100 conectados a un monitor digital, y controlando esta manualmente.

siguientes tiempos: 15", 30", 1', 1,5', 2', 2,5', 3,5', 4,5', 5,5' y 6,5'. La figura 3.1 recoge una serie de muestras obtenidas utilizando este método.

Si no hay suficiente volumen de disolución para tomar las 10 alícuotas se dejaron de tomar las últimas. Las disoluciones de reactivos que han quedado sin usar se pueden emplear en otra síntesis. También se exploró una variación del procedimiento de síntesis (**método 1b**), también descrita en la referencia 1, en la que antes de comenzar la reacción se añaden 0,67 ml de oleilamina (grado técnico, Sigma Aldrich) sobre el medio de reacción con el objetivo de que la amina actúe como ligando uniéndose a la superficie de las nanopartículas.



Figura 3.1. Muestra representativa de disoluciones de *quantum dots* de distinto tamaño en 1-octadeceno sintetizados con el método 1.

3.1.2. Método 2

En este método, las nanopartículas se sintetizan inyectando un volumen de una disolución precursora de Se elemental sobre una solución precalentada de CdO. Como en el método 1, el disolvente es el 1-octadeceno y controlando el tiempo de reacción se selecciona el tamaño de las partículas. El procedimiento de síntesis se describe con detalle en la referencia [16] y se resume a continuación.

Para la preparación de la solución de selenio elemental se mezclan 30 mg de selenio con 5 ml de 1-octadeceno en un matraz de 25 ml, para que se disuelva el sólido se añaden 0.4 ml de trioctilfosfina y se agita hasta su la disolución total del sólido. Esta disolución se utilizó como solución de trabajo para varios experimentos.

En un matraz esférico de tres bocas de 25 ml se pesan 13 mg de óxido de cadmio (PA, Sigma Aldrich) a los que se añaden 0,6 ml de ácido oleico y 10 ml de 1-octadeceno. La mezcla se agita vigorosamente y se calienta hasta los 225 °C. Cuando el óxido de cadmio se disuelve

completamente se obtiene una disolución incolora y transparente, pero al mantenerla a altas temperaturas esta puede empezar a tomar un color a amarillento debido a reacciones de polimerización u oxidación del ácido oleico.

La formación de los nanocristales se inicia añadiendo con una jeringuilla 1 ml de la disolución de selenio a la disolución de CdO a 225 °C. Utilizando una pipeta Pasteur de 230 mm se toman muestras de las disoluciones de nanopartículas a 8, 16, 24, 32, 40, 50, 65, 85, 110, 140 segundos.

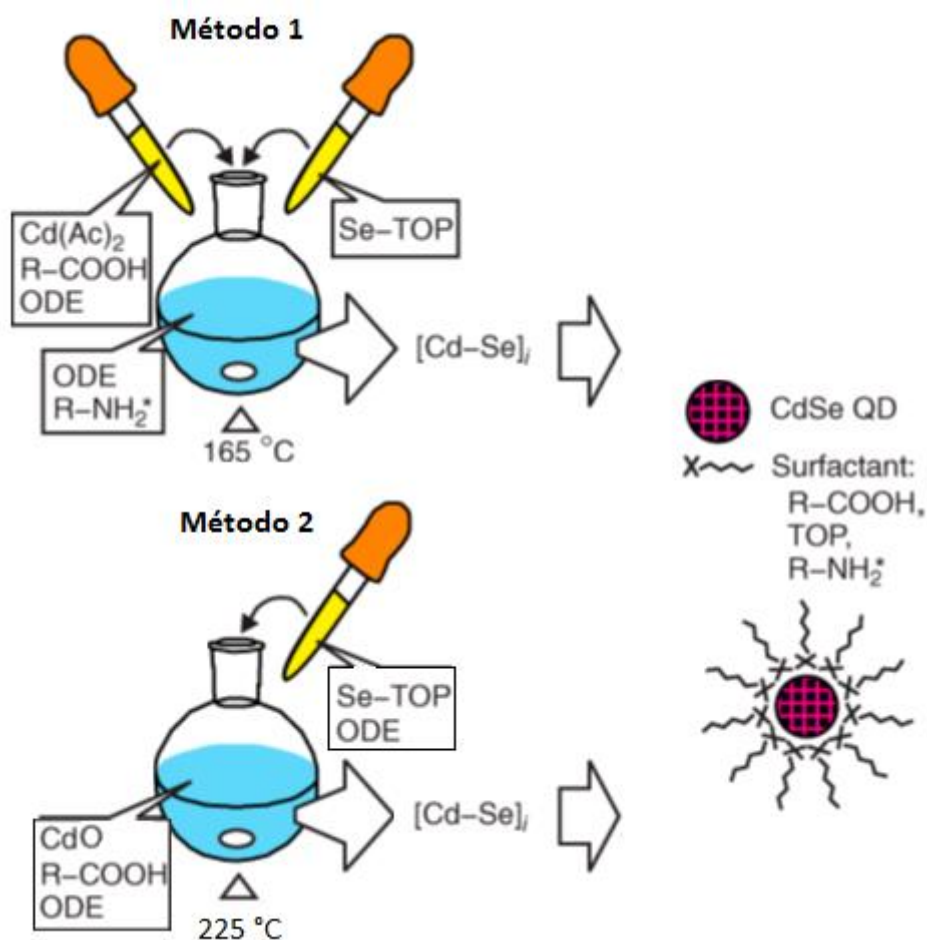


Figura 3.2. Esquema de síntesis mediante el método 1 y 2. *método 1b. ODE: octadeceno, TOP: trioctilfosfina, RCOOH: ácido oleico, RNH₂: oleilamina. $[\text{Cd}-\text{Se}]_i$ representa el clúster inicial a partir del cual se forman los *quantum dots* (QD) que se encuentran rodeados de tensoactivos (ligandos).[13]

3.1.3. Purificación de las disoluciones de nanopartículas.

Para purificar las disoluciones de nanopartículas se partió del procedimiento descrito por [19]. El procedimiento se basa en la baja solubilidad de las nanopartículas en disolventes polares que las hace flocular pudiendo redispersarse con un disolvente apolar. Con este fin se hicieron varios ensayos con distintos disolventes polares: metanol, etanol, acetona y ácido acético. El disolvente más apropiado es etanol ya que produce la floculación de una mayor cantidad de partículas, aunque el rendimiento no es total ya que una parte de las partículas permanecen en la disolución que se desecha.

Para separar los *quantum dots*, se añaden 6 ml de etanol absoluto sobre las disoluciones coloidales, se transvasan a viales de centrifugación y se agitan vigorosamente. La mezcla se centrifuga durante 5 minutos a 4000 rpm. El sólido obtenido en el fondo de los viales se puede redispersar en varios disolventes: octadeceno, hexano, cloroformo o diclorometano. Para alcanzar la pureza deseada se realiza el proceso 3 veces. Este proceso se usa para muestras que van a ser estudiadas por voltamperometría cíclica, pero no se aplica en muestras usadas en la espectroscopía de absorción y fluorescencia ya que consume bastante tiempo y no se observaron cambios significativos en los espectros de absorción UV-VIS o emisión de fluorescencia, como se muestra en la sección 4.3.

3.2. Espectroscopia de absorción UV-VIS y fluorescencia.

Para las distintas disoluciones de nanopartículas sintetizadas se obtuvieron los espectros UV-VIS en el intervalo 350-800 nm utilizando un espectrómetro de haz simple con detección de arreglo de diodos (Perkin Elmer Lambda 265) con una resolución media $\Delta\lambda = 2$ nm.

Los espectros de emisión de la fluorescencia se obtuvieron utilizando un espectrofluorímetro Jobin-Yvon Horiba Fluorolog 3-22 Tau-3. En todos los casos se utilizó $\lambda_{exc} = 400$ nm recogiendo la fluorescencia en el intervalo 420-700 nm con unas rendijas de 2 nm (excitación) y 4 nm (emisión) y un tiempo de integración de 0,1 s.

Para medir los espectros, muestras de 1 ml de solución de nanocristales se diluyen con 2 ml de 1-octadeceno y se colocan en cubetas de absorción o fluorescencia de plástico. Como blanco se utiliza 1-octadeceno. La figura 3.3 muestra un ejemplo de ambos espectros.

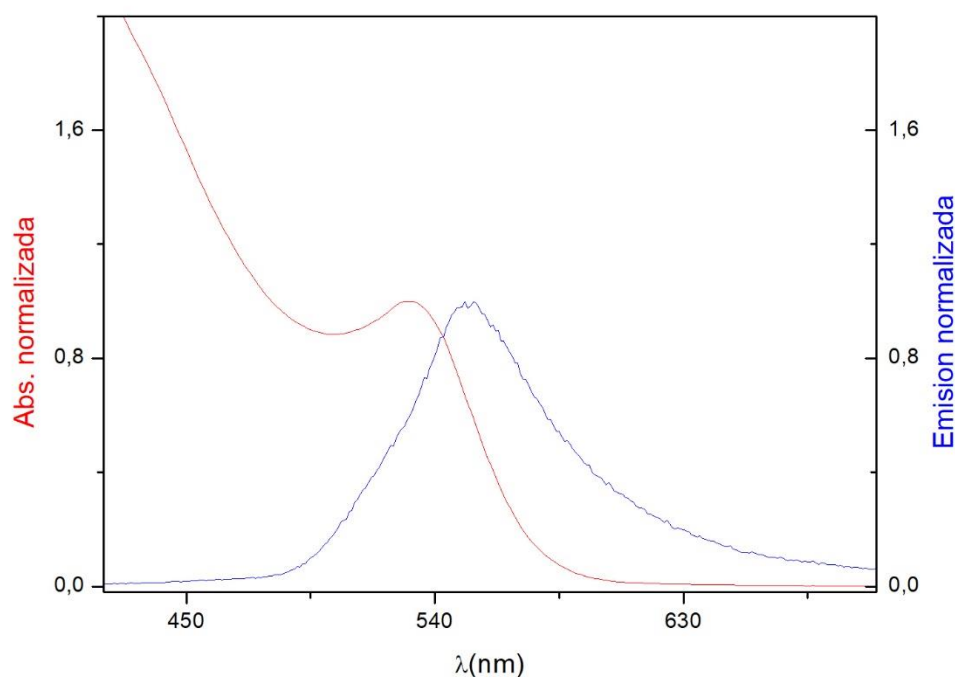


Figura 3.3. Ejemplo representativo del espectro de absorción (rojo) y emisión de fluorescencia (azul) de una disolución de nanopartículas.

3.3. Voltametría cíclica.

Para obtener los voltamperogramas de las disoluciones de *quantum dots*, se utilizó un potenciostato-galvanostato EG&G Versastat II conectado a una celda de tres electrodos de borosilicato de aproximadamente 25 ml. Como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo de disco de platino, como electrodo auxiliar un electrodo de hilo de platino y un electrodo de referencia de Ag|AgCl (KCl 1M H₂O). En la figura 3.4 se muestra una foto de la celda en funcionamiento.



Figura 3.4. Celda electroquímica utilizada en los experimentos de voltametría cíclica. La celda contiene la disolución 0,5 M NBu_4PF_6 en diclorometano utilizada como electrolito de soporte. De izquierda a derecha: electrodo de trabajo de disco de platino, electrodo auxiliar de hilo de platino, electrodo de referencia de Ag/AgCl .

Uno de los principales problemas de las medidas electroquímicas es que debido a su alta sensibilidad, la presencia de impurezas absorbidas sobre la superficie de los electrodos puede distorsionar los voltamogramas, no siendo estos reproducibles o generando señales espurias que distorsionan u ocultan las señales características de la especie electroactiva a estudiar. Para minimizar este efecto, los electrodos de platino se pulieron con alúmina ($1\ \mu\text{m}$), y se lavaron con agua destilada y se secaron.

Para comprobar el funcionamiento correcto del dispositivo experimental se registraron voltamogramas de disoluciones acuosas del par ferroceno (Fc)|ferrocinio (Fc^+). Este par presenta un voltamograma reversible con una distancia entre picos $\Delta E_p \approx 59\ \text{mV}$ [18]. En estos experimentos se utilizaron 10 ml de una disolución acuosa de NBu_4Br ó NBu_4PF_6 0,1-0,6 M como disolución de referencia, y para obtener el voltamograma del par $\text{Fc}|\text{Fc}^+$ se añadía una alícuota de $20\ \mu\text{l}$ de una disolución 0,3 M de Fc en etanol. De esta manera se evitaron los problemas de la lenta disolución del sólido y su baja solubilidad agua - $4,25 \cdot 10^{-5}\ \text{M}$ [19]. Los voltamogramas se registraron con una velocidad de barrido de $50\ \text{mV/s}$ en el intervalo de potenciales -0,1 a 0,5 V respecto del electrodo de referencia.

Dado que los nanocristales no son solubles en agua, la obtención de sus voltamogramas requiere un disolvente en el que sean solubles y con una ventana de potenciales adecuada. Para estos experimentos se utiliza diclorometano, este disolvente tiene la ventaja de presentar una

ventana de potencial amplia y de tener un suministro de la forma desoxigenada en la facultad. Los *quantum dots* son poco solubles en este disolvente, sin embargo esto no supone un problema ya que una disolución saturada tiene suficiente concentración para ser medida mediante voltamperometría. Por otra parte, esta técnica es muy sensible a las interferencias, por lo tanto, para medir el voltamperograma de los *quantum dots* se utiliza disolvente desoxigenado, las medidas se realizan bajo atmósfera de argón, las muestras se purifican tres veces y los electrodos se lavan meticulosamente antes de cada medida.

La disolución de medida se prepara añadiendo varios miligramos de *quantum dots* a 10 ml de diclorometano con la concentración adecuada de electrolito soporte (NBu_4PF_6 0.5M, 98% Alfa Aesar). Debido a la baja solubilidad en este disolvente, la disolución queda saturada con lo que parte de los *quantum dots* flocculan, quedando en la disolución suficiente concentración para hacer la medida. Los voltamperogramas se registran con una velocidad de barrido de 100 mV/s en un intervalo de potenciales de -2,0 a 2,5V.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1. Espectroscopia de absorción UV-VIS y fluorescencia de muestras preparadas con el método 1.

La síntesis de *quantum dots* se comenzó siguiendo el método 1 descrito en el procedimiento experimental. La apariencia de las muestras preparadas, ordenadas según el tiempo de reacción, se puede ver en la fotografía superior de la figura 4.1 y en la fotografía inferior se muestra el comportamiento de las muestras al ser expuestas a luz UV.

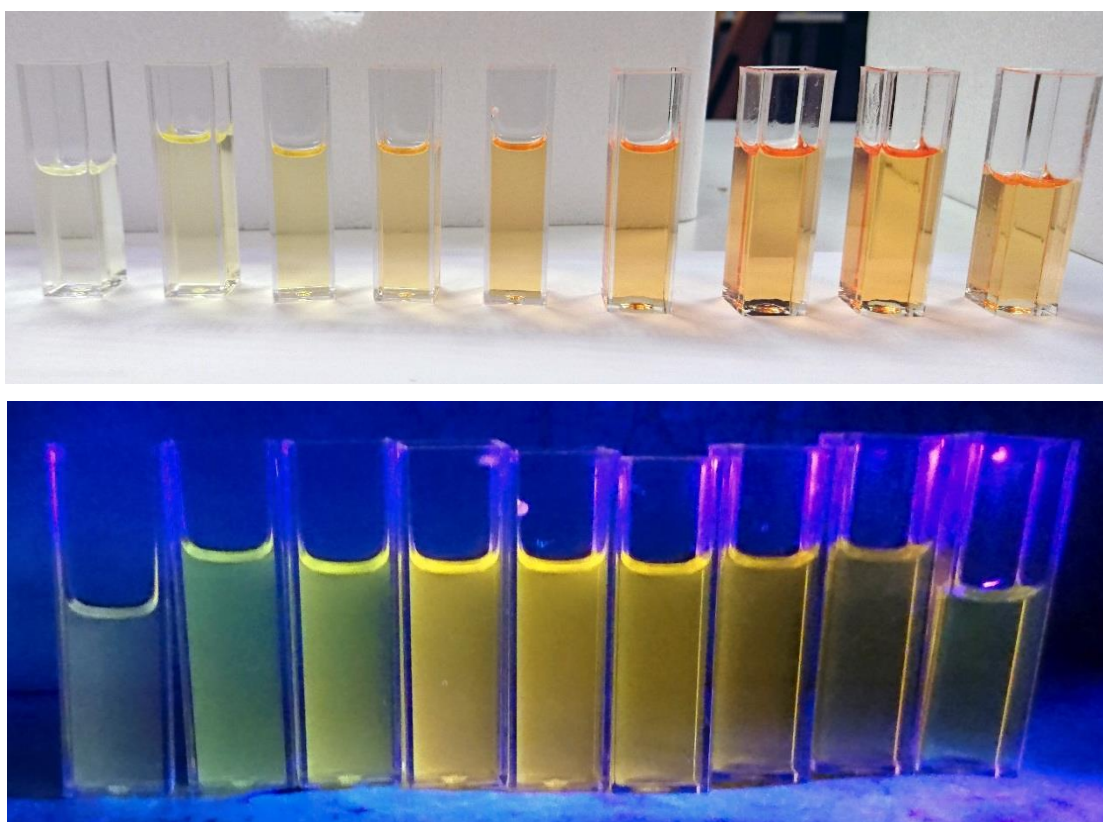


Figura 4.1. Disoluciones de *quantum dots* obtenidas utilizando el método 1 expuestas a la luz natural (fila superior) y a una lámpara de ultravioleta (fila inferior). Las disoluciones corresponden a muestras tomadas con un tiempo creciente de reacción. Puede observarse el cambio paulatino del color de las muestras con el tiempo de reacción.

La degradación del color de las muestras en ambas fotografías está de acuerdo con la obtención de nanopartículas de tamaño creciente, controlada por el tiempo de reacción. En la figura 4.1 (foto inferior) se muestra que las muestras emiten fluorescencia al ser expuestas a la luz ultravioleta, distinguiéndose el desplazamiento del máximo espectral de emisión. Estas

observaciones están de acuerdo con la bibliografía, denotan la existencia de quantum dots CdSe de tamaño creciente y por lo tanto validan el método de síntesis [13,16]

Para estudiar con más detalle el cambio de color, se midieron los espectros de absorción de todas las muestras. Estos aparecen en la figura 4.2 siendo los espectros de menor absorbancia los correspondientes a muestras con menores tiempos de reacción.

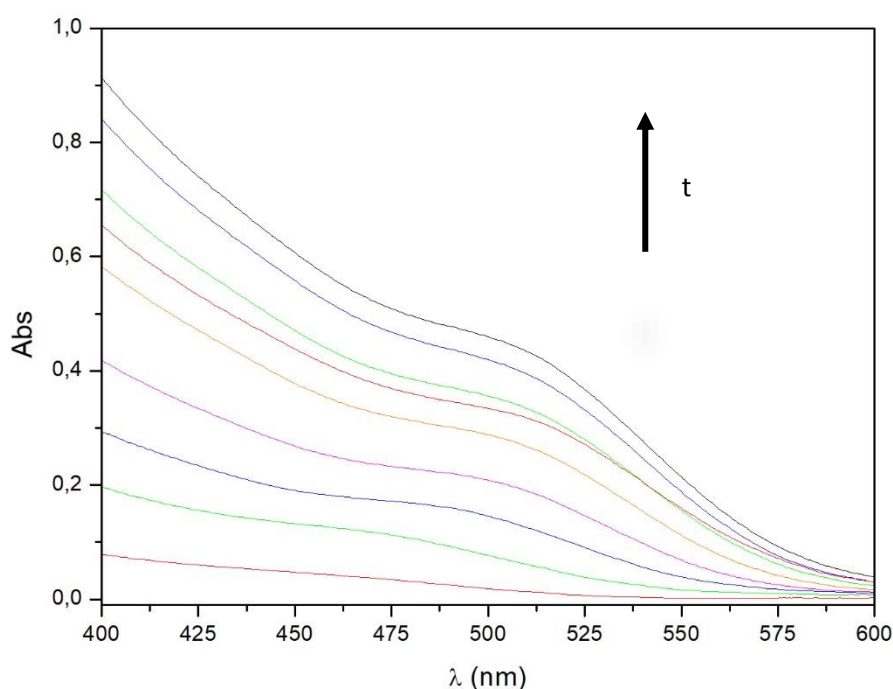


Figura 4.2. Espectros de absorción de las muestras preparadas por el método 1. Las muestras presentan mayor absorbancia cuando su tiempo de reacción es mayor

Los espectros de la figura 4.2 son ligeramente distintos al espectro que se muestra como ejemplo en el apartado 2.5 de la memoria (figura 2.10) ya que la primera banda de estos espectros no está bien definida, en su lugar aparece como un “hombro” en la zona de los 500 nm. Al igual que en el espectro del ejemplo, el “hombro” es el resultado de la transición electrónica de la parte superior de la capa de valencia a la parte inferior de la banda de conducción. Este “hombro” se desplaza a longitudes de onda mayores a medida que aumenta el tiempo de reacción de las muestras, como es de esperar ya que el tamaño de las nanopartículas va creciendo, y como se ha explicado previamente, esto provoca que las transiciones sean menos energéticas.

Por otra parte, a la vista de la Figura 4.3 también se puede observar que al aumentar el tiempo de reacción (y en consecuencia el tamaño de la partícula) se produce un aumento de la

absorción. Esto se debe que la concentración de los quantum dots aumenta a medida que progresa la reacción y además las nanopartículas de mayor tamaño tienen mayor absorptividad [20].

Para determinar con precisión la longitud de onda a la que aparece la primera banda, se realiza el tratamiento de datos usado en [13] que consta de los siguientes pasos: (1) las absorbancias son normalizadas a 375 nm, (2) se resta el espectro de la primera muestra al resto de muestras y (3) las gráficas obtenidas se ajustan a curvas gaussianas. La longitud de onda del máximo de la gaussiana se corresponde con la longitud de onda del máximo de la primera banda. Un ejemplo de la forma de la gaussiana aparece en la figura 4.3, con el máximo a 494 nm.

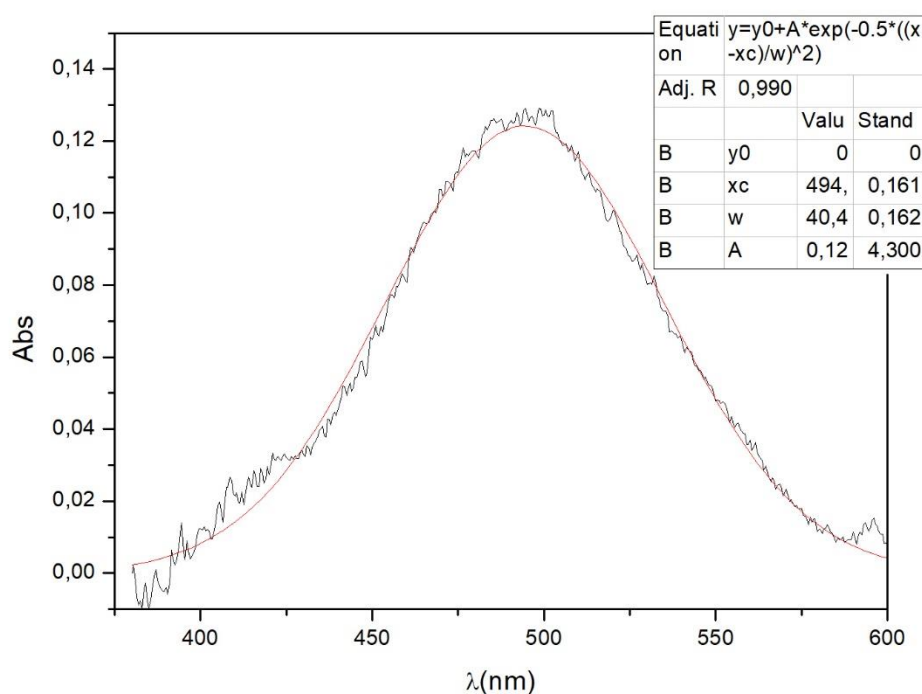


Figura 4.3. Espectro tratado de acuerdo con el procedimiento descrito en el texto. La línea negra muestra el espectro mientras la línea roja muestra la curva de ajuste a una gaussiana obtenida utilizando el programa Origin 8. La tabla de valores incluye los parámetros del ajuste y demuestra la bondad de éste.

Ya que las diferencias entre los espectros están causadas por el aumento del tamaño de las partículas, sería interesante obtener su distribución de tamaños. La forma más precisa para determinar el tamaño de las partículas es mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), pero como no se tiene acceso a esta técnica, se ha utilizado la ecuación (7) que relaciona

el diámetro medio de las nanopartículas de CdSe con la longitud de onda de los máximos de absorción [11]. Los diámetros calculados aparecen la tabla 4.1.

$$D = 59.60816 - 0.54736 \lambda + 1.8873 \cdot 10^{-3} \lambda^2 - 2.85743 \cdot 10^{-6} \lambda^3 + 1.62974 \cdot 10^{-9} \lambda^4 \quad (7)$$

$t_{\text{reacción}} \text{ (s)}$	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}} \text{ (nm)}$	$\phi \text{ (nm)}$	$E_g \text{ (eV)}$
30	494	2,37	2,51
60	505	2,50	2,46
90	512	2,58	2,42
120	515	2,62	2,41
180	517	2,64	2,40
300	517	2,64	2,40
360	517	2,64	2,40

Tabla 4.1 Longitudes de onda correspondientes a los máximos de absorción, *band gap* (E_g) y diámetros de las nanopartículas calculados con la ecuación 7.

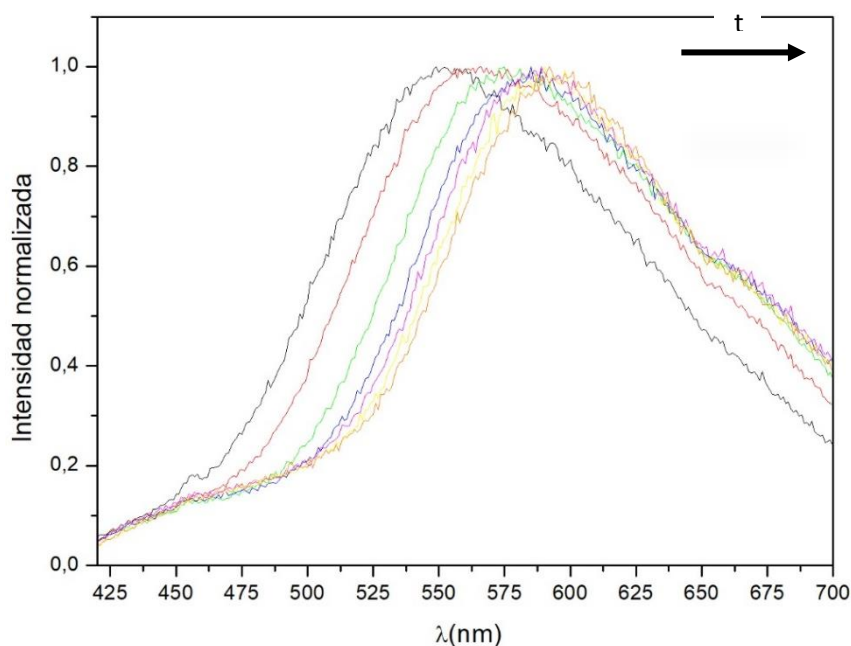
Como se puede ver en la tabla 4.1, para tiempos de reacción entre 30 y 360 s, se observó un desplazamiento del máximo espectral entre 494-517 nm, correspondiendo a nanopartículas con diámetros entre 2.37 y 2.65 nm, lo que no es un intervalo de tamaños muy grande, pero permite ver el cambio en las propiedades. El crecimiento de las nanopartículas coincide con lo explicado en la teoría: en los primeros 90 segundos el crecimiento es rápido, a partir de entonces se ha consumido la mayoría de los precursores y el crecimiento está dominado por la maduración de Ostwald.

Se puede hacer la aproximación de que la energía del máximo de absorción es igual al *band gap* (E_g), aunque en realidad es mayor, ya que la absorción suele provocar transiciones a niveles cercanos al LUMO [16]. Para las muestras estudiadas se obtienen valores de *band gap* entre 2.51 y 2.40 eV.

Al realizar repeticiones de la síntesis se obtuvieron disoluciones y espectros con propiedades similares a las ya discutidas. Además, dependiendo de la repetición se observaron pequeñas variaciones en el intervalo de tamaños de las partículas (2.43 a 2.83 nm para la segunda repetición) por lo que el método no se puede utilizar para obtener partículas de un tamaño

preciso. Las variaciones pueden deberse a cambios en la temperatura del medio de reacción a medida que progresa la reacción, imprecisión en los tiempos de toma de muestras o pequeñas variaciones en las cantidades de reactivos usados.

Además de la espectroscopía de absorción también se utilizó la espectroscopía de fluorescencia, en la figura 4.4 se muestran los espectros de emisión de las muestras estudiadas previamente.



$t_{\text{reacción}} \text{ (s)}$	$\lambda_{\text{emis}}^{\text{max}} \text{ (nm)}$
15	549
30	566
60	575
90	585
120	589
180	590
300	590
360	592

Figura 4.4. Espectros normalizados de emisión de muestras preparadas por el método 1, usando como longitud de onda de excitación 400 nm. Los espectros con máximos en longitudes de onda menores se corresponden con las muestras de menores tiempos de reacción. La tabla a la derecha indica la longitud de onda a la que aparecen los máximos de cada muestra según su tiempo de reacción.

De manera similar a los espectros de absorción, la figura 4.4 presenta máximos que se desplazan a longitudes de onda mayores a medida que avanza la reacción por el aumento del tamaño de las nanopartículas, además se puede ver de forma más clara la posición de los máximos. La forma del espectro es asimétrica y bastante ancha, lo que indica que se tiene una distribución amplia de tamaños de nanopartículas. Los resultados obtenidos en ambos espectros están en concordancia con lo propuesto en la bibliografía [13].

A partir de $\lambda_{\text{emis}}^{\text{max}}$ se podría calcular el *band gap*. Cabría esperar que el valor de esta energía fuese más adecuado que el obtenido mediante espectroscopía de absorción, ya que las bandas de absorción son más energéticas por el desplazamiento de Stokes. Sin embargo, la emisión de los quantum dots que se han preparado está dominada por los estados trampa (se comprobará en

el apartado 4.3), lo que provoca que las bandas aparezcan a mayores longitudes de onda a lo esperado. Dado que la emisión se produce desde los estados trampa en lugar de desde la banda de conducción, la λ_{emis}^{max} no es adecuada para calcular el *band gap*.

4.2. Espectroscopia de absorción UV-VIS y fluorescencia de muestras preparadas con el método 2.

Una vez estudiadas las propiedades de los *quantum dots* obtenidos por el método 1 se pasó a realizar el mismo análisis para las muestras preparadas por el método 2. En la figura 4.5 aparecen los espectros de absorción y emisión de las muestras del método 2.

Las muestras preparadas por el método 2 presentan el mismo comportamiento que las preparadas por el método 1, pero la forma de los espectros de absorción (figura 4.5) es ligeramente distinta ya que la primera banda del espectro está más definida (incluso cuando sólo se registra un “hombro”). Por otra parte, los espectros de emisión son claramente más estrechos lo que indica que con el método 2 se pueden producir nanopartículas con una distribución más estrecha de tamaños. En la tabla 4.2 se recogen las longitudes de onda de los máximos de la figura 4.6 y los diámetros de partícula calculados.

$t_{reacción} (s)$	$\lambda_{emis}^{max} (nm)$	$\lambda_{abs}^{max} (nm)$	$\phi (nm)$	$E_g (eV)$
16	528	492	2,34	2,52
24	540	507	2,52	2,45
32	544	523	2,73	2,37
40	550	528	2,81	2,35
50	553	532	2,87	2,33
65	555	534	2,90	2,32
85	556	534	2,90	2,32
110	551	530	2,84	2,34

Tabla 4.2. Longitudes de onda de los máximos de los espectros en la figura 4.5 y diámetros medios de partículas. Valores de *band gap* (E_g) calculados a partir de λ_{abs}^{max} .

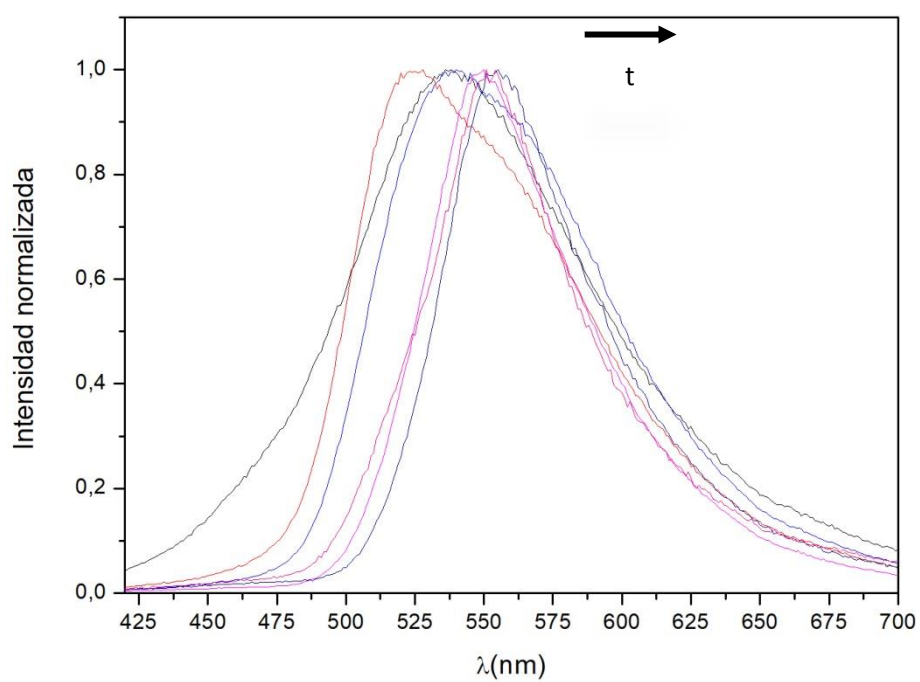
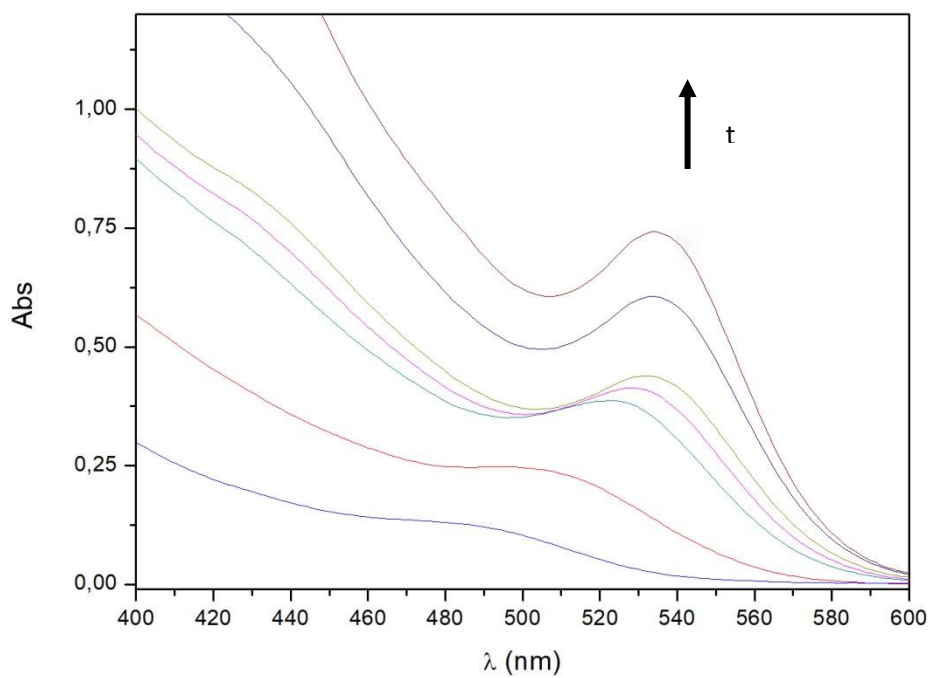


Figura 4.5. Espectros de absorción (grafico superior) y emisión (gráfico inferior) de *quantum dots* preparados por el método 2. En el espectros de absorción las muestras con mayor tiempo de reacción tienen mayor absorbancia, en los de emisión las muestras con mayor tiempo de reacción aparecen más a la derecha del espectro.

El intervalo de diámetros de partículas obtenidas con el método 2 está entre 2.34 y 2.90 nm, ligeramente mayor que el del método 1 (2.37-2.65 nm). Aunque los resultados son parecidos, el método 2 presenta las siguientes ventajas: la distribución de tamaños para la muestra es más estrecha, algo que es deseable en nanopartículas de este tipo y facilita la interpretación de los resultados; y por otra parte, la síntesis requiere menos tiempo.

Con el fin de comparar la correlación entre los máximos espectrales de absorción y emisión con el tamaño de las partículas en ambos métodos, se ha representado en la figura 4.6 la longitud de onda de absorción frente a la de emisión para un grupo de muestras del método 1 (puntos rojos) y método 2 (puntos azules).

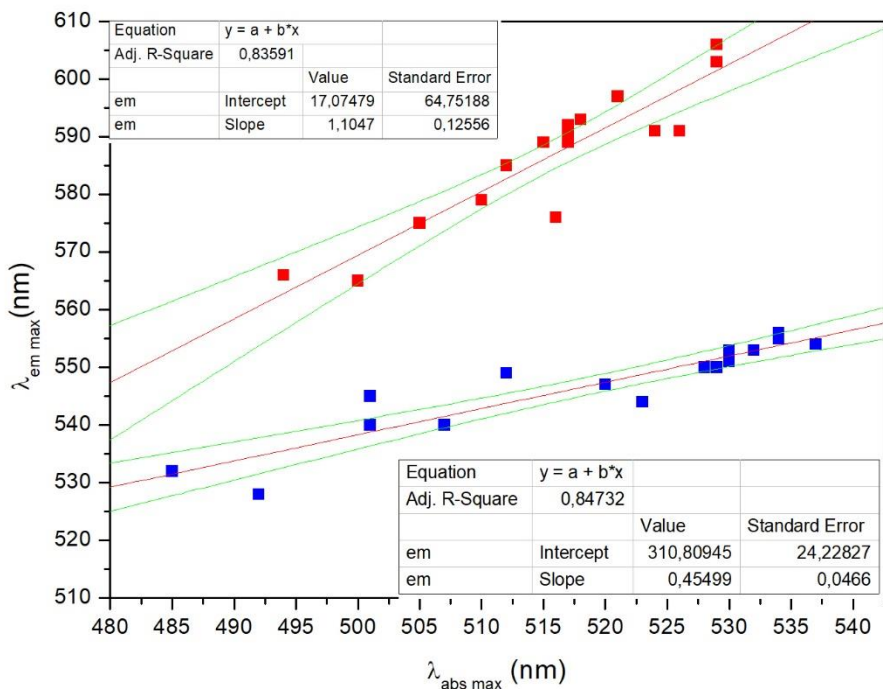


Figura 4.6. Correlación entre la longitud de onda del máximo de absorción y emisión para muestras obtenidas por el método 1 (rojo) y el método 2 (azul).

La recta de regresión obtenida en la figura 4.6 para muestras del método 1 (puntos rojos) tiene una pendiente de aproximadamente uno. Esto es de esperar, ya que el aumento del *band gap* debería provocar el mismo cambio en energía en la absorción y en la emisión. Sin embargo la recta obtenida para el método 2 tiene una pendiente mucho menor, casi la mitad. El cambio en la pendiente se debe a que la longitud de onda de emisión aumenta de forma más lenta a lo que cabría esperar. Este no es el comportamiento esperado, ya que para el mismo experimento

realizado en [16], la pendiente es uno. Debe de haber algún factor desconocido que afecta los resultados.

4.3. Efecto de oleilamina como ligando.

Para comprobar el efecto que tiene cambiar los ligandos que se unen a la superficie de los *quantum dots*, se realizó la síntesis del método 1b, en la que se añade oleilamina al medio de reacción. Los espectros de fluorescencia obtenidos se muestran en la figura 4.7.

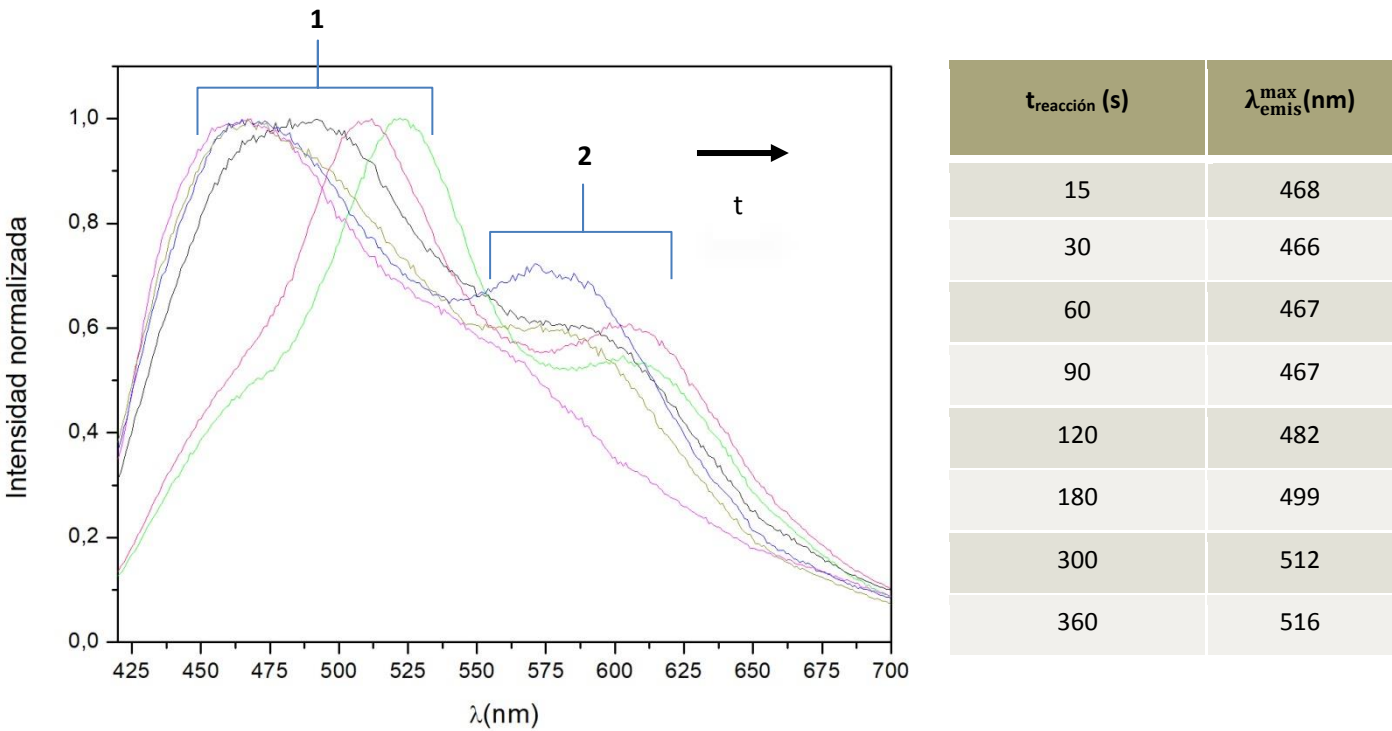


Figura 4.7. Espectros normalizados de emisión de muestras preparadas por el método 1b. Las curvas que aparecen a longitudes de onda menores se corresponden con las muestras de menores tiempos de reacción. La tabla indica la longitud de onda a la que aparecen los máximos de cada muestra según su tiempo de reacción. Se señalan con 1 y 2 los máximos y los hombros de los espectros.

Los espectros de fluorescencia de la figura 4.7 presentan un máximo de emisión (**1**) a longitudes de onda mucho más cortas (468-516 nm) que en casos anteriores y además tienen un hombro (**2**) a longitudes de onda mayores a 550 nm. Se puede asumir que 2 es el resultado de las mismas transiciones electrónicas que se producen en los espectros de emisión de los apartados 4.1 y 4.2, porque su longitud de onda es similar, mientras que 1 es el resultado de una transición distinta.

Un efecto que tiene el ligando sobre los *quantum dots* es el pasivado de la superficie. Como se ha explicado en el apartado de teoría, esto elimina parte de los estados trampa responsables de las transiciones de energía menores al *band gap*. Teniendo esto en cuenta, tendríamos que asignar el máximo 1 a la emisión directa desde la banda de conducción, mientras que 2 sería una emisión indirecta desde los estados trampa. Si se asume este resultado, entonces la desactivación radiante de las nanopartículas de los apartados 4.1 y 4.2 estaría dominada por los estados trampa [2]. Este resultado modificaría apreciablemente la correlación obtenida para las nanopartículas sintetizadas por el método 1 (Figura 4.7), pero no se pudo establecer tal correlación para estas muestras ya que los espectros de absorción no mostraban bandas definidas. Por tanto se necesitaría un estudio experimental más amplio para comprobar estas conjeturas.

En definitiva, según estos resultados la oleilamina podría pasivar de forma más efectiva la superficie de los *quantum dots* que la trioctilfosfina o el ácido oleico, ya que al añadir este ligando se disminuye el número de estados trampa.

4.4. Efecto de la purificación.

Los espectros que se han presentado en las secciones anteriores se corresponden a muestras sin purificar. Para comprobar si los residuos presentes en la muestra tienen algún efecto sobre los resultados o el proceso de purificación altera las nanopartículas, se midió el espectro de emisión de unas muestras preparadas por el método 2 antes y después de ser purificadas según el procedimiento experimental descrito en la sección , como se muestra en la figura 4.8.

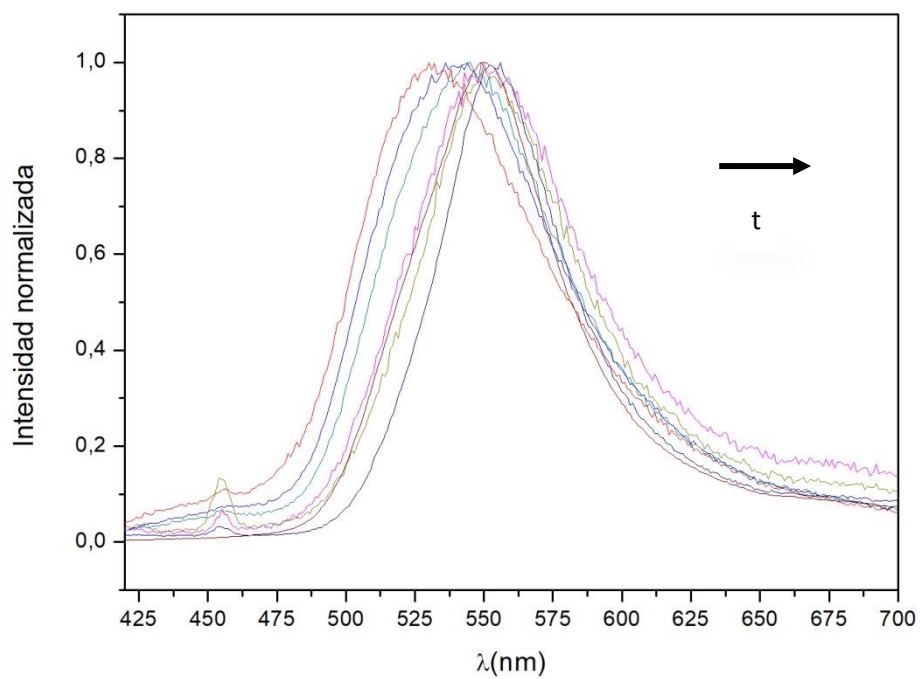
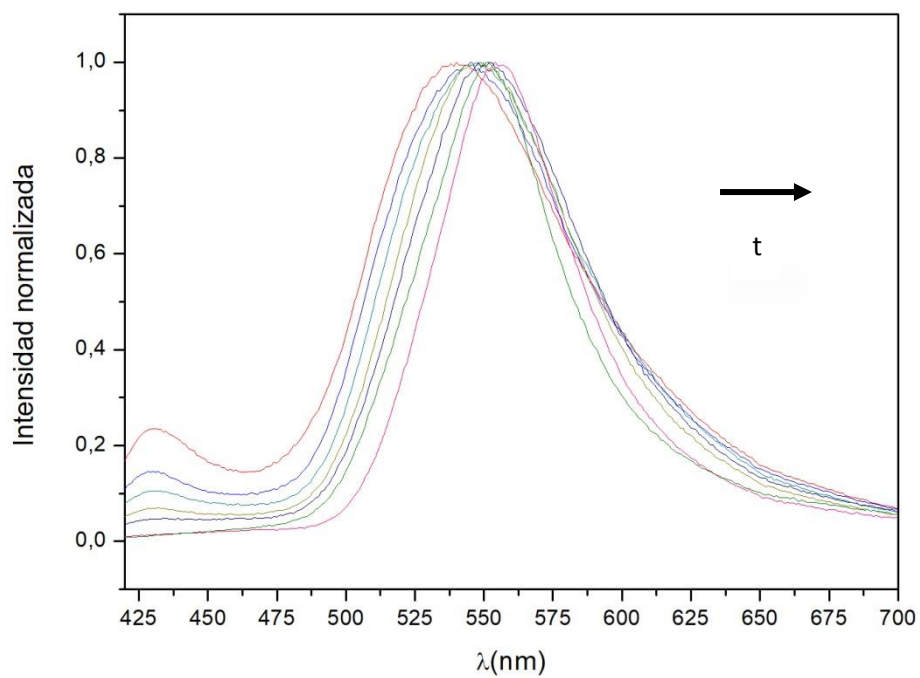


Figura 4.8: Espectros de emisión antes (gráfico superior) y después (gráfico inferior) de purificar las muestras preparadas mediante el método 2.

Los máximos de emisión de la figura 4.8 no han cambiado significativamente de posición tras la purificación. Un cambio que se puede observar es que los pequeños hombros que aparecen a la izquierda de los espectros han disminuido. Esto puede estar causado porque algunas de las partículas más pequeñas no han floculado al centrifugar o porque se ha cambiado la composición de los ligandos de la superficie [17]. Algunas muestras presentan más ruido después de la purificación porque tienen menos concentración, y por lo tanto menos señal. Los espectros de absorción no revelaron nada nuevo, por lo que no se incluyen.

Dado que el proceso de purificación consume bastante tiempo y no produce cambios significativos en los espectros, no se ha utilizado en el estudio de la espectroscopía de los *quantum dots*, sin embargo sí que se utilizará en el estudio mediante voltamperometría ya que las impurezas pueden afectar esta técnica.

4.5. Efecto de la temperatura de síntesis.

Una de las mayores diferencias entre las condiciones de la síntesis de *quantum dots* mediante el método 1 y 2 es la temperatura. En el método 1 la reacción se lleva a cabo a 165 °C, lo que provoca un crecimiento más lento y una distribución de tamaños ancha. En el método 2 se aumenta la temperatura hasta 225 °C, lo que acelera el crecimiento y produce una distribución de tamaños más estrecha.

Para estudiar con más detalle el efecto de la temperatura sobre la distribución de tamaños, se repitió la síntesis del método 2 pero bajando la temperatura de reacción a 215 y 200 °C. En la figura 4.9 se muestran los espectros de fluorescencia de las muestras sintetizadas a 200°C (a) y 215 °C (b).

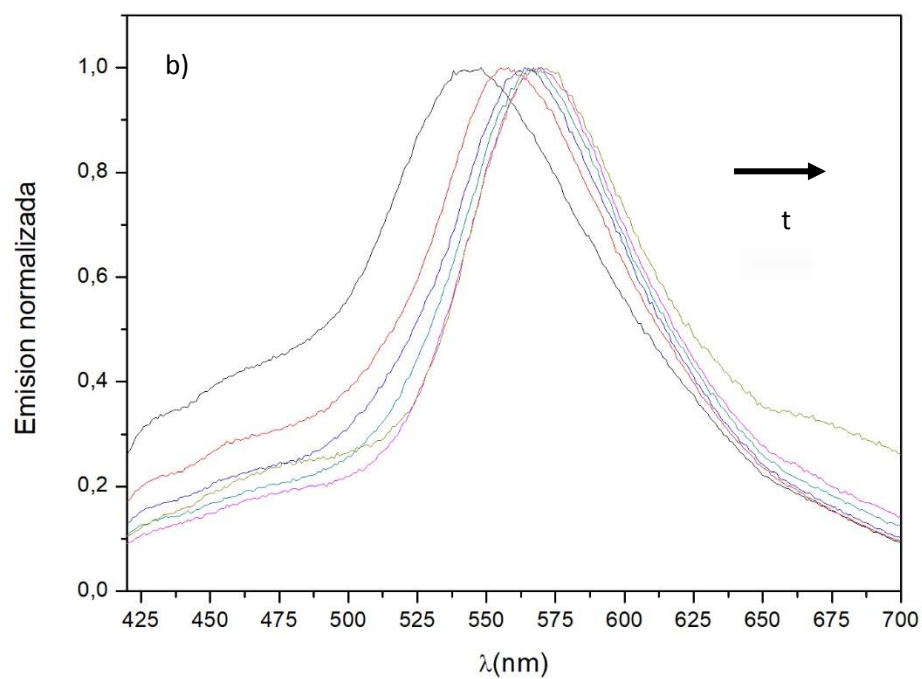
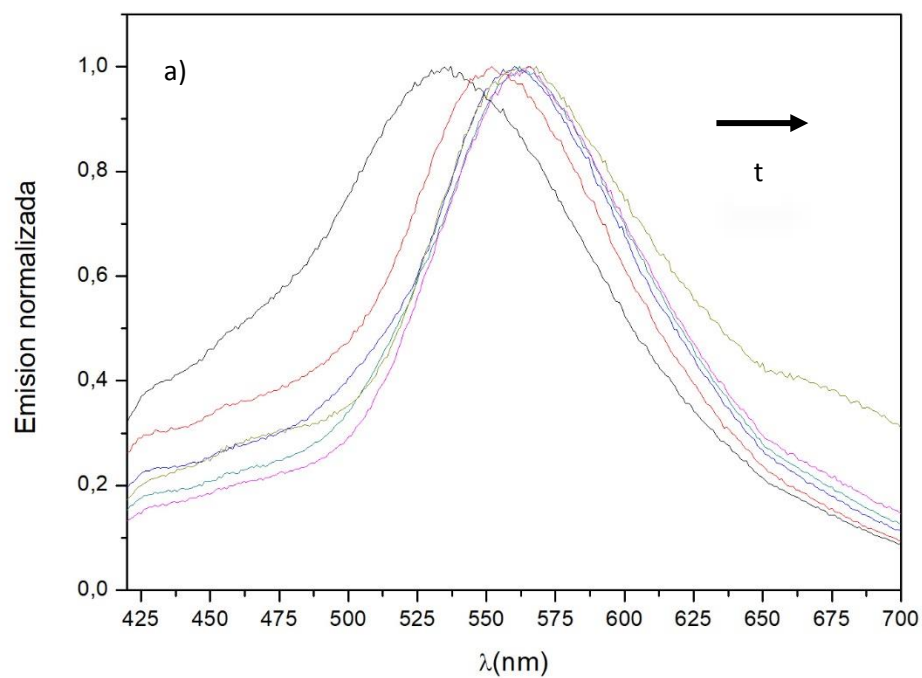


Figura 4.9. Espectros de fluorescencia de *quantum dots* sintetizados a 200°C (a) y 215 °C (b). Los espectros con máximos a longitudes de onda menores se corresponden con las muestras de menores tiempos de reacción

Las muestras de a) y b) presentan bastante fluorescencia a longitudes de onda cortas ($\sim 450\text{nm}$) y largas ($\sim 680\text{nm}$) esto es indicativo de que hay muchas nanopartículas de tamaño variado. El ensanchamiento de la distribución de tamaños que se produce al reducir la temperatura se debe a la fase de nucleación en el crecimiento de las nanopartículas.

A temperaturas altas la nucleación se produce de forma rápida, lo que provoca que todas las nanopartículas se formen simultáneamente, esto da lugar a una distribución de tamaños estrecha [12]. Al reducir la temperatura también se reduce la velocidad de nucleación, lo que aumenta las diferencias de tamaño inicial entre las nanopartículas. Para obtener las distribuciones de tamaños más estrechas se podría hacer la síntesis a temperaturas muy altas, por ejemplo en [21] se realiza a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, pero este tipo de experimento no se ha realizado en este trabajo ya que habría que trabajar en atmósfera inerte para evitar que el oxígeno interfiera en la reacción.

También se midió el espectro de absorción de las muestras, que no muestra ningún comportamiento distinto. El rango de diámetros para las nanopartículas de este apartado es parecido al del método 2: 2,6 a 2.8 nm.

4.6. Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica puede utilizarse para determinar el *band gap* a partir de las posiciones de los picos anódico y catódico del voltamograma, pudiéndose comparar estos resultados con los obtenidos en espectroscopia de absorción UV-VIS [14]. Sin embargo, es difícil obtener señales redox de quantum dots bien definidas, ya son muy sensibles a las condiciones de medida (presencia de agua, oxígeno, etc), el ligando que pasiva la superficie y además la dispersión coloidal de nanopartículas no es estable en este tipo de procesos [15], pudiendo coagular los nanocristales tras la oxidación de las nanopartículas.

Para comprobar el buen funcionamiento del potencióstato y la limpieza de los electrodos, se realizaron voltamogramas de disoluciones acuosas de ferroceno siguiendo el procedimiento descrito en el método experimental. Los voltamogramas obtenidos se ajustan al comportamiento esperado para el par ferroceno|ferrocinio. La figura 4.10 muestra uno de estos voltamogramas que presenta un pico anódico a $E_{p,c} = 246\text{ mV}$ y un pico catódico a $E_{p,a} = 194\text{ mV}$. La separación entre estos dos picos $\Delta E_p = 52\text{ mV}$, consistente con la esperada para un sistema reversible, y muy parecida a la bibliográfica 59 mV [18]. Este resultado indica que la instrumentación funciona de forma correcta aunque las señales presenten algo de ruido.

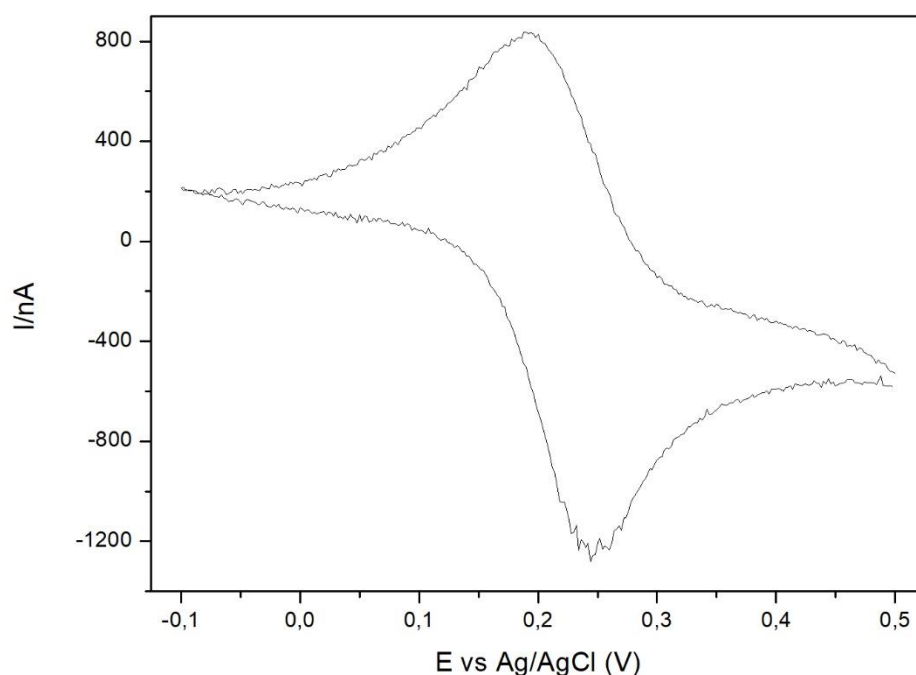


Figura 4.10. Voltamperograma de una disolución acuosa de ferroceno $6 \cdot 10^{-4}$ M.

A continuación, se obtuvo la muestra de nanopartículas de adecuada para las medidas. Para ello se realizó una modificación del método 2 de síntesis para obtener una sola muestra pero más concentrada en nanopartículas (en lugar de obtener varias muestras pequeñas), de forma que se pudieran realizar varias medidas sobre un tipo de muestras. La modificación consistió en enfriar con un baño de hielo el medio de reacción pasado 1 minuto, con lo que se detiene bruscamente la reacción y se obtiene una sola muestra de *quantum dots*.

La elección del disolvente en el que realizar la voltametría fue compleja dado que los quantum dots son poco solubles en éstos. Se hicieron pruebas con acetonitrilo, dimetilsulfóxido, cloroformo y diclorometano, eligiéndose este último por tener suficiente solubilidad y no producir interferencias.

También fue necesario hacer ensayos para escoger un electrolito soporte adecuado. Por ejemplo, el electrolito soporte de Bu_4NBr sufría reacciones redox debido al amplio intervalo de potenciales usado en las medidas (-2.0 a 2.5 V). Finalmente se utilizó un electrolito soporte más estable, de Bu_4NPF_6 .

Finalmente, el proceso de purificación de las muestras resultó ser de gran importancia, ya que las muestras purificadas una sola vez no producían voltamogramas claros. Para observar las

señales redox características de los quantum dots fue necesario repetir el proceso de precipitación-redispersión de las muestras 3 veces. La figura 4.11 recoge uno de los voltamogramas de mayor calidad que se obtuvieron.

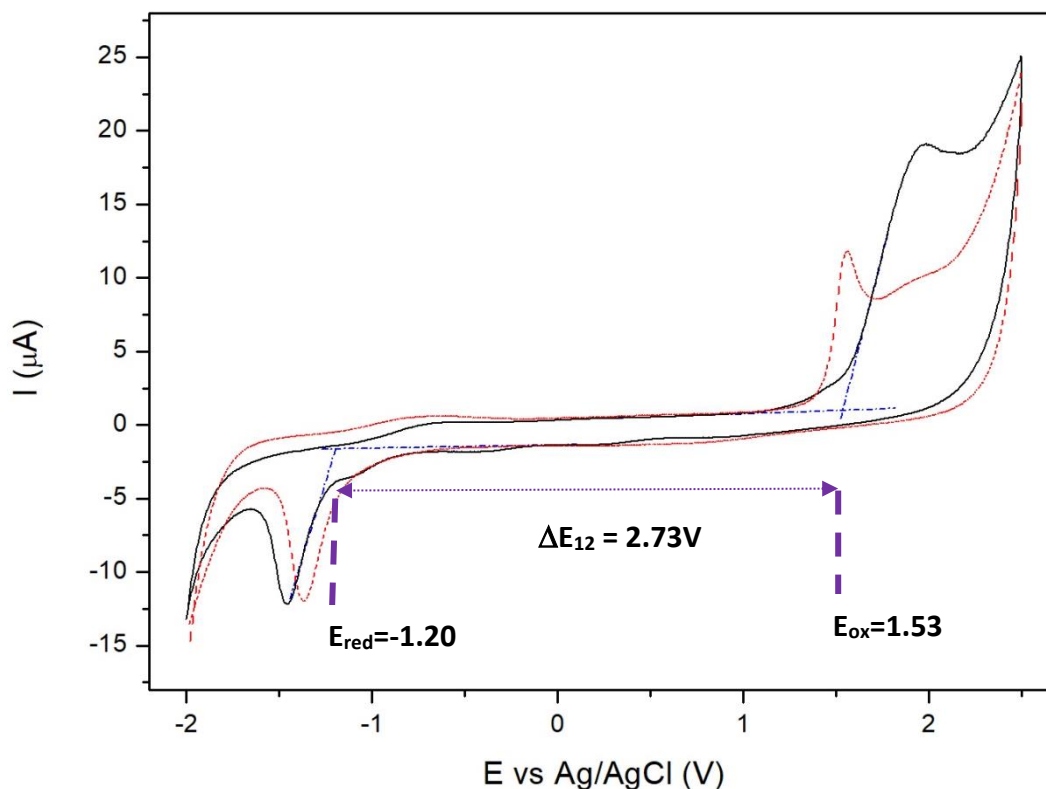


Figura 4.11. Voltamograma de una muestra de quantum dots en diclorometano (línea negra). La línea de puntos roja es el voltamograma del blanco (diclorometano, Bu_4NPF_6 0.5 M), probablemente contaminado. Las líneas de puntos azules señalan la tangente a los picos y la extensión de la línea base, la intersección de las líneas señala el inicio del potencial de reducción y oxidación.

El voltamograma de la muestra (línea negra) presenta un pico catódico estrecho de poca intensidad y un pico anódico más intenso y ancho, ambos son irreversibles y están bastante separados. Estas características son similares a lo descrito en la bibliografía [15], por lo que se asume que se han detectado correctamente las señales de los quantum dots. La irreversibilidad del voltamograma (ausencia de picos complementarios) está causada por la degradación de los quantum dots que se produce después de la transferencia de carga [14]. Esta degradación también puede ser la causa de la precipitación de quantum dots que se produce al realizar una medida y que era apreciable a simple vista como muestran las imágenes de la figura 4.12.

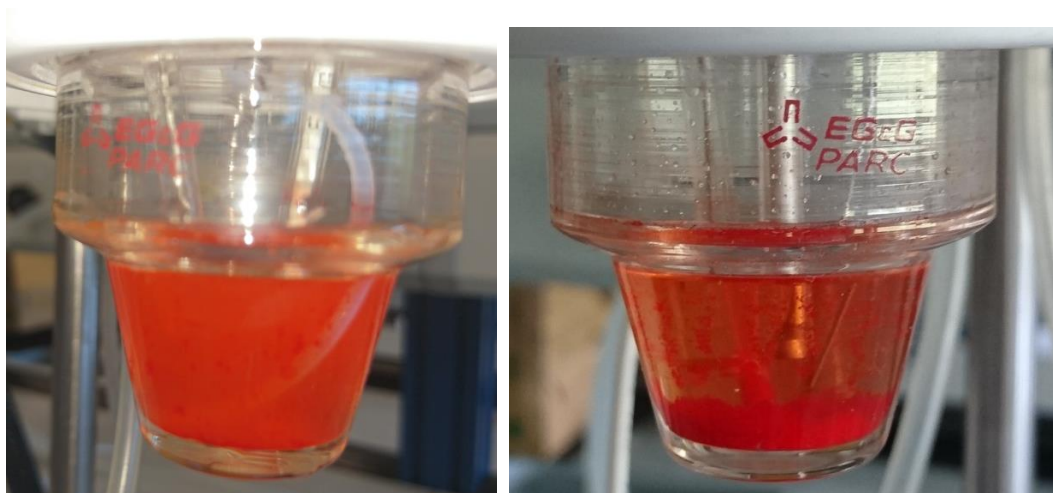


Figura 4.12. Aspecto de las celdas electroquímicas (a) antes de realizar la VC, (b) tras completar el experimento.

El voltamograma del blanco (línea de puntos roja) parece estar contaminado con quantum dots, ya que presenta unas señales similares a las de la muestra. Esta contaminación puede proceder de quantum dots depositados en el equipamiento en medidas anteriores, a pesar de que se ha repetido la medida del blanco varias veces cambiando el disolvente y limpiando el equipamiento.

Los puntos donde se cruzan las líneas de puntos azules señalan los potenciales del inicio del pico catódico y anódico, que tienen valores de $E_{red} = -1,20$ V y $E_{ox} = 1,53$ V respectivamente. Se puede asumir que la diferencia en V entre E_{red} y E_{ox} es igual a la energía del *band gap* en eV, según esto se obtiene un *band gap* para la muestra estudiada de 2.73 eV.

También se midió el espectro de absorción de la muestra, este presenta un máximo a 544 nm. A partir de este valor se calculó que las nanopartículas tienen un diámetro medio de 3,08 nm y la energía del *band gap* es de 2,28 eV.

La energía del *band gap* calculada mediante voltamperometría es 0,45 eV mayor que la de la espectroscopía de absorción, este resultado está de acuerdo con lo propuesto en la bibliografía [15]. La diferencia de energías se debe a que en la voltamperometría, el paso de electrones está dificultado por la barrera de energía que provocan los ligandos (E_{lig}^{bar}) y además no existe interacción Coulómbica entre el hueco y electrón ($J_{e1,h1}$).

El objetivo inicial de la voltamperometría era caracterizar varias muestras de quantum dots de diferentes tamaños, pero por falta de tiempo se limitó a la optimización de las condiciones de medida para una sola muestra.

5. CONCLUSIONES

- Los dos métodos de síntesis utilizados en esta memoria permitieron obtener muestras de *quantum dots* de CdSe en sistemas coloidales y controlar su crecimiento mediante el tiempo de reacción.
- Las muestras seleccionadas a distintos tiempos de reacción se estudiaron mediante espectroscopia de absorción y fluorescencia. Los espectros mostraron una disminución en la energía de las transiciones ópticas con el tiempo de reacción debido al crecimiento de las nanopartículas. Se comprobó que este crecimiento es rápido al inicio de la reacción y se va ralentizando a medida que progresa la reacción.
- A partir de los espectros de absorción se calculó el diámetro medio y el *band gap* de las nanopartículas. Para la primera serie de muestras preparadas por el método 1 se obtuvieron valores de E_g entre 2,51 y 2,40 eV y de $\langle r_{QD} \rangle$ entre 2,37 y 2,64 nm. Las preparadas por el segundo método mostraron valores de E_g entre 2,52 y 2,34 eV y de $\langle r_{QD} \rangle$ entre 2,34 y 2,84 nm.
- Las muestras obtenidas al añadir oleilamina al medio de reacción mostraron espectros de fluorescencia con estructura de bandas, apareciendo una nueva banda a longitudes de onda cortas. Este comportamiento se asignó a la capacidad de la oleilamina de pasivar la superficie de los *quantum dots*.
- La síntesis de quantum dots a temperaturas inferiores produjo muestras con espectros de fluorescencia más anchos, indicativo de una distribución de tamaños más amplia.
- El estudio voltamperométrico proporcionó señales redox características de los procesos de oxidación y reducción de los *quantum dots*. A partir de los potenciales de estas señales se pudo estimar el *band gap* ($E_g^{vc}=2,73$ eV), que mostró ser superior al estimado mediante espectroscopía de absorción ($E_g^{opt}= 2,28$ eV).

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Bradley D. F. *Materials Chemistry* Springer Science+Business Media: Dordrecht, 2011.
- [2] Celso de Mello Donegá. *Nanoparticles. Workhorses of nanoscience.* Springer Science+Business Media: Dordrecht, 2014.
- [3] Amin, G. *White LEDs Printed on Paper. A Doctoral Thesis.*
<http://www.embedded.com/print/4391796> (consultada el 14 de junio de 2017).
- [4] Kuno, M; *Introductory Nanoscience : physical and chemical concepts*, Garland Science, New York, 2012
- [5] The Rosenthal Group at Vabderbilt University. Group New Bulletin.
<https://as.vanderbilt.edu/chemistry/groups/rosenthal/Nanocrystal.html> (consultada 22 de junio de 2017)
- [6] L. E. Brus. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 5566.
- [7] Engel, T. Reid, P. *Química Física*, Pearson-Addison Wesley: Madrid, 2006
- [8] Kolasinski, K. W. *Physical Chemistry: How Chemistry Works*, John Wiley & Sons: New York, 2017
- [9] Pietryga, J. M.; Park, Y.-S.; Lim, J.; Fidler, A. F.; Bae, W. K.; Brovelli, S.; Klimov, V. I.
Spectroscopic and Device Aspects of Nanocrystal *Quantum dots Chem. Rev.* **2016**, 116, 10513 - 10622
- [10] Kang, Z. Synthesis, Characterization and application of luminescent *quantum dots* and microcrystalline phosphors. D. Phil. Thesis. Georgia Institute of Technology, 2006.
- [11] Jacek J. Re-examination of the Size-Dependent Absorption Properties of CdSe *Quantum dots J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 19468–19474
- [12] Clemens B. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1025-1102.
- [13] Landry, M. L.; Morrell, T. E.; Karagounis T. K.; Hsia C-H; Wang C-H. Simple Syntheses of CdSe Quantum dots. *J. Chem. Edu.* **2014**, 91 , 274-279
- [14] Shaukatali N. Inamdar, Pravin P. Ingole, and Santosh K. Haram. Determination of Band Structure Parameters and the Quasi-Particle Gap of CdSe *Quantum dots* by Cyclic Voltammetry *Chem.Phys.Chem.* **2008**, 9, 2574 – 2579
- [15] Jinjin Liu, Wanting Yang, Yunchao Li, Louzhen Fana and Yongfang Li. Electrochemical studies of the effects of the size, ligand and composition on the band structures of CdSe, CdTe and their alloy nanocrystals. *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **2014**, 16, 4778.

- [16] Nordell K. J; Boatman E. M.; Lisensky G.C. A Safer, Easier, Faster Synthesis for CdSe *Quantum dot* Nanocrystals. *J. Chem. Edu.* **2005** 82 1697-1699
- [17] Adam J. The Effect of a Common Purification Procedure on the Chemical Composition of the Surfaces of CdSe *Quantum dots* Synthesized with Trioctylphosphine Oxide. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 897–906
- [18] Williams K. R.; Bravo R. Micelles in the Physical Chemistry Laboratory: Diffusion Coefficients and Half-Wave Potentials of Ferrocene. *J. Chem. Edu.* **2000**, 77, 392-394
- [19] Wu J.S.; Toda K.; Tanaka A.; and Sanemasa, I. Association Constants of Ferrocene with Cyclodextrins in Aqueous Medium Determined by Solubility Measurements of Ferrocene, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1998**, 71, 1615-1618
- [20] W. William Yu. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 2854–2860; *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 560–560
- [21] Z. Adam Peng and Xiaogang Peng. Formation of High-Quality CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals Using CdO as Precursor.